This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Digitized by Google

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK GENT
36
Digitized by Google

Fr 816

Digitized by Google

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRÈS

DE LA CHIMIE.

Digitized by Google

Imprimerie de BOURGOGNE et MARTINET, rue Jacob, 30.

Digitized by Google

RAPPORT ANNUEL

SUR LES

PROGRÈS DE LA CHIMIE

PRÉSENTÉ LE 31 MARS 1845

A L'ACADÉMIE ROYALE DES SCIENCES DE STOCKHOLM,

PAR

J. BERZELIUS,

Secrétaire perpétuel.

TRADUIT DU SUÉDOIS, PAR PH. PLANTAMOUR.

6e ANNÉE.

PARIS.

VICTOR MASSON,

LIBRAIRE DES SOCIÉTÉS SAVANTES PRÈS LE MINISTÈRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE,

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

Même maison, chez L. Michelsen, à Leipzig.

1846.

Digitized by Google

Digitized by Google

RAPPORT ANNUEL

SUR LES PROGRES

DE LA CHIMIE.

1845

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES CHIMICO-PHYSIQUES EN GÉNÉRAL. — NATURE DE LA MATIÈRE. — M. *Faraday* (1) a publié quelques considérations sur la nature de la matière. Il rappelle que la théorie atomique, qui suppose la matière composée d'atomes indivisibles maintenus par des forces à une certaine distance, sans jamais se toucher, n'est qu'une simple hypothèse, utile et pour ainsi dire indispensable par la clarté qu'elle jette sur nos idées, quand on l'applique aux phénomènes chimiques; mais qu'elle n'en est pas moins une hypothèse dont il cherche à démontrer le peu de probabilité. L'objection qu'il fait contre la vraisemblance de cette théorie repose sur ce que la théorie atomique considère la matière comme formée de petites particules séparées les unes des autres par des intervalles d'une grandeur inégale. Ainsi ce que nous appelons matière solide consiste en petites parties, solides, séparées par l'espace, c'est-à-dire qu'elle est un réseau cellulaire formé par l'espace et dont les cellules sont remplies par les atomes matériels. Si maintenant nous considérons cette matière sous le point de vue du courant électrique, nous voyons que l'or, l'argent, le cuivre, le fer, laissent passer le courant électrique avec une grande facilité, bien qu'elle soit différente pour les différents métaux; l'espace donne donc aussi passage au courant électrique, puisque lui seul est continu dans la matière, et que les atomes sont logés dans ses cellules. Si nous appliquons le même raisonnement à un morceau de gomme-laque, nous trouvons que le courant électrique ne le traverse pas. L'espace ne laisse

(1) London Edinburgh and Dublin Philosophical Magazin and Journal of Science, XXIV, 136.

Digitized by Google

donc pas passer le courant électrique dans ce cas-ci, bien qu'il soit continu, comme nous avons vu plus haut. Or, si la théorie atomique était exacte, l'espace devrait donner passage au courant électrique dans l'un des cas comme dans l'autre. Cette opinion, par conséquent, est inadmissible ; c'est, du reste, ce que prouve en outre le cuivre, qui, dans un espace donné, renferme à peu près le même nombre d'atomes que le fer, et qui conduit le courant électrique 6 1/3 fois mieux que le fer.

Après avoir fait éprouver ce bouleversement à l'hypothèse des atomes, M. *Faraday* passe à d'autres difficultés de cette théorie ; il fait observer entre autres que dans le même espace de potassium et d'hydrate potassique fondu ou de salpêtre fondu, l'hydrate renferme près de 1 1/2 fois plus d'atomes de potassium et en outre 4 1/2 fois autant d'atomes d'oxygène et d'hydrogène (ceux-ci doubles), et que dans le salpêtre fondu le nombre des atomes de potassium est à peu près le même ; mais que le nombre des atomes d'oxygène et de nitrogène est à peu près 7 fois plus grand que celui des atomes de potassium dans le métal isolé.

On ne peut nier que la théorie atomique soit une hypothèse ; mais elle est une conséquence de faits innombrables, dont la cause est insaisissable par nos sens. Si cette conséquence est inexacte, il doit exister une autre cause qui puisse satisfaire également bien aux résultats des expériences. Si nous n'en trouvons pas une semblable, nous devons conserver celle que nous avons admise jusqu'ici. La preuve tirée du courant électrique ne prouve rien par elle-même. Avant de pouvoir tirer une conséquence de cette objection, nous devons savoir en quoi consiste un courant électrique. Est-ce que le courant électrique est un fluide impondérable qui s'écoule dans les interstices de la matière, ou bien est-il un échange des électricités opposées entre les parties matérielles, échange qui peut s'effectuer à distance et qui n'exige point un contact immédiat ? On comprendra facilement que la première alternative peut difficilement être démontrée ; si au contraire, la probabilité est plutôt en faveur de la seconde, l'on trouve tout naturellement la raison du courant électrique dans la nature des atomes matériels, et la preuve de l'objection s'accorde au contraire entièrement avec l'opinion qu'elle était destinée à renverser. Quant au fait si extraordinaire, que les combinaisons chimiques contiennent dans le même espace un plus grand nombre d'atomes matériels que les corps élémentaires, je me bornerai à faire remarquer que plusieurs auteurs qui ont émis leurs opinions sur ce sujet ont oublié que dans ces derniers une seule force est en scène, et même une force plus faible, la cohésion ; tandis que dans les combinaisons chimiques, c'est l'affinité qui retient les atomes élémentaires différents, probablement sans intervalles, et ensuite la cohésion qui retient les atomes composés avec intervalles.

Corps simples. — Quelques spéculations ont été publiées sur la nature

Digitized by Google

des corps simples ou éléments. M. *Low*, dans un ouvrage particulier, intitulé : *An inquiry in to the nature of simple bodies of chemistry* (1), a cherché à prouver que les corps que nous appelons simples ne peuvent être nullement les éléments de la nature ; il les envisage simplement comme non décomposés jusqu'à ce jour, et se fonde, à cet égard, sur la ressemblance de l'ammonium ($\mathrm{N\,H^4}$) avec les métaux alcalins, et sur celle du cyanogène avec les corps halogènes simples. En examinant les éléments dans le but de chercher ceux qui pourraient être les éléments simples des autres, il trouve que l'hydrogène et le carbone se présentent les premiers, ayant le poids atomique le plus faible. L'oxygène est donc $= \mathrm{C\,H^2}$, le nitrogène $= \mathrm{H^2\,C^2}$, le phosphore $= \mathrm{H^3\,C^2}$, le soufre $\mathrm{H^4\,C^2}$, le sélénium $\mathrm{H^{15}\,C^4}$, le tellure $\mathrm{H^{16}\,C^8}$, etc., etc. M. *Wilson* (2) s'exprime à peu près dans les mêmes termes à l'égard des expériences de MM. *Brown*, *Knox* et *Rigg*, qui ont pour but de prouver que le nitrogène, le carbone et le silicium sont des corps composés. Je n'entre pas dans plus de détails sur les idées qui ont été exposées, attendu que l'auteur reconnaît lui-même qu'elles ont été avancées un peu légèrement. Quand un des corps envisagés actuellement comme simples aura été définitivement divisé en d'autres corps, l'on pourra s'occuper de cette question plus sérieusement.

CHALEUR. — DÉGAGEMENT DE CHALEUR PAR COMBINAISON CHIMIQUE. — M. *Graham* (3) a continué ses expériences sur le dégagement de chaleur produit par les combinaisons chimiques (*Rapport*, 1844, p. 8), et a déterminé en dernier lieu la chaleur dégagée par la combinaison de la potasse avec quelques acides. Il a opéré exactement de la manière qui a été mentionnée dans le Rapport précédent et avec les mêmes appareils; mais il a augmenté la quantité d'eau de 1000 à 1544 grains, et les quantités de potasse et d'acide employées sur cette quantité d'eau étaient la moitié de leur poids atomique en grains; par exemple, le poids atomique étant 667, il a employé en grains la moitié de ce nombre. L'eau était partagée entre l'acide et la potasse; on attendait avant de mélanger ces deux liqueurs qu'elles eussent repris la même température, et l'on avait soin de peser un petit excès de potasse. On prenait ensuite immédiatement la température du mélange.

En opérant de même sur des quantités doubles de potasse, d'acide et d'eau, pour avoir des poids atomiques entiers, il trouva que 1 at. d'hydrate potassique produit avec les acides hydratés qui suivent une quantité de chaleur qui est exprimée ici en degrés Fahrenheit.

(1) Edinburgh new Phil. Journal, XXXVII, 107. — L. et E. Phil. Mag., XXIV, 296.

(2) Phil. Mag., XXIV, 1.

(3) L. et E. Phil. Mag., XXIV, 1.

Digitized by Google

Avec acide sulfurique.	11°,38 Fahr.	
Avec $\dot{K}\dddot{S}^2$ fondu préalablement. . . .	12°,38	
— acide nitrique.	10°,50	
— acide chlorhydrique.	10°,50	
— acide acétique.	10° 34	
— acide oxalique	10°,48	
— $\dot{K}\dddot{C}^2$.	12°,40	
— $\dot{K}\dddot{C}^4$.	10°,40	pour chacun des 3
— $\dot{K}\ddot{C}^2$.	6°,70	atomes libres d'a-
— 1/2 at. d'acide arsenique. . . .	9°,22	cide oxalique.
— $1/2\ \dot{K} + \dddot{As}$.	8°,10	
— 1 at. d'acide phosphorique. . . .	10°,00	
— 1/2 at. $\ddot{P}$.	9°,00	
— $\dot{K}\dddot{Cr}^2$.	8°,96	

Il est curieux que ces nombres de degrés du thermomètre soient aussi rapprochés; ils s'accordent du reste avec les expériences de M. *Andrews*, mentionnées dans le (*Rapport*, 1842, p. 14). Tous ces acides étaient hydratés: or, comme il est probable que l'acide, après le mélange, s'est combiné avec un encore plus grand nombre d'atomes d'eau, dont le dégagement de chaleur a disparu avant que les liqueurs qui devaient être mélangées eussent repris la même température, l'on ne peut considérer ces chiffres que comme un résultat empirique auquel il manque encore beaucoup pour pouvoir donner une idée du dégagement de chaleur relatif entre la potasse anhydre et l'acide anhydre; M. *Graham* fait observer en outre qu'il faut aussi prendre en considération le changement de chaleur spécifique qu'éprouve la liqueur par le mélange, et qui n'a pas encore été déterminé.

M. *Graham* a trouvé que lorsqu'on opère à des températures différentes, l'on n'arrive pas au même résultat. Ainsi, si à 60° Fahr., on obtient avec l'acide nitrique le nombre qui a été indiqué plus haut, à 40° on n'obtient que 10°,38. D'autres acides ont également présenté cette différence. Le dégagement de chaleur plus considérable produit par le bisulfate et le bi-oxalate potassique est digne de remarque, bien qu'il puisse être justifié par la fixation d'eau.

Quand on mélangeait des sels qui forment ensemble des sels solubles, il n'y avait pas production de chaleur appréciable. Le chlorure mercurique et le chlorure ammonique ont produit par leur mélange une fraction de degré, qu'on peut avec raison attribuer à la fixation d'un atome d'eau sous forme d'eau de cristallisation. Le sulfate aluminique et le sul-

Digitized by Google

fate potassique qu'on dissout ensemble pour former de l'alun ne donnent pas lieu à un dégagement de chaleur.

M. *Graham* a ajouté d'autres recherches sur des changements de température. Il a trouvé, par exemple, dans la formation des trois degrés de saturation de l'arseniate et du phosphate potassique, entre 1 équivalent d'acide et 1,2 et 3 at. de potasse,

que 1 équiv. d'acide arsenique		que 1 équiv. d'acide phosphor.	
avec 1 at. de potasse produit	10°20	avec 1 at. de potasse produit	10°,00
— 2 at. de potasse —	8°,10	— 2 at. de potasse —	8°,08
— 3 at. de potasse —	5°,88	— 3 at. de potasse —	7°,54

Un poids atomique de salpêtre, calculé comme nous l'avons vu plus haut, a produit, à 62° Fahr., un abaissement de température de 5°,72, et à 46° de 5°,94; ce qui fait une augmentation de 0°,26 dans l'abaissement de température pour chaque degré que la température baisse.

Si dans la même quantité d'eau on dissout successivement des poids atomiques de salpêtre, la température baisse, pour chaque atome qu'on ajoute, dans la proportion suivante :

Pour le premier atome, de. .	5°,72 Fahr.
— le deuxième — . .	5°,28
— le troisième — . .	4°,94
— le quatrième — . .	4°,60
— le cinquième — . .	4°,28
— le sixième — . .	3°,82

Ceci prouve que la perte de chaleur est plus considérable quand la quantité d'eau est plus considérable. Il a trouvé également que si l'on mélange la dissolution qui en résulte, et qui est presque saturée, avec 1544 grains d'eau à la même température, la température du mélange baisse de 1°,28, et qu'une nouvelle quantité d'eau semblable l'abaisse encore de 0°,38.

En opérant avec le nitrate ammonique comme avec le salpêtre, mais en en prenant chaque fois deux poids atomiques pour la même quantité d'eau, la température s'abaisse :

Pour le 1er et le 2e de . . .	8°,34 Fahr.
— 3e — 4e — . . .	7°,52
— 5e — 6e — . . .	6°,85
— 7e — 8e — . . .	6°,28
— 9e — 10e — . . .	5°,85
— 11e — 12e — . . .	5°,47
— 13e — 14e — . . .	5°,16

Digitized by Google

— 15°	— 16°	— . . .	4°,92
— 17°	— 18°	— . . .	4°,62
— 19°	— 20°	— . . .	4°,35
— 21°	— 22°	— . . .	4°,13
— 23°	— 24°	— . . .	4°,03
— 25°	— 26°	— . . .	3°,67
— 27°	— 28°	— . . .	3°,56
— 29°	— 30°	— . . .	3°,33
— 31°	— 32°	— . . .	3°,23
— 33°	— 34°	— . . .	3°,18
— 35°	— 36°	— . . .	2°,95

Cette dernière dissolution produisait même encore un abaissement de température quand on l'étendait successivement avec de l'eau à la même température.

Il a confirmé en outre, ce que nous savions depuis longtemps, que le mélange d'un acide avec de l'eau à l'état de dissolution abaisse la température plus que l'eau seule. L'acide chlorhydrique, au contraire, contribue à peine sensiblement à l'abaissement de la température, quand on dissout les chlorures alcalins.

L'acétate et le carbonate potassique anhydres élèvent la température de 2°,45 à 2°,46.

L'acide oxalique effleuri abaisse la température de 1°,00, l'acide cristallisé de 3°,05. Le premier avait par conséquent dégagé une quantité de chaleur qui aurait élevé la température du mélange de 2°,05.

L'oxalate potassique neutre avec de l'eau de cristallisation, $\dot{K}\dddot{\cancel{C}} + \dot{\cancel{H}}$, abaisse la température de 2°,66; le sel anhydre, de 1°,58. Il faut donc que la combinaison qui contient de l'eau de cristallisation élève la température de 1°,08, ce qui est à peu près la moitié de la chaleur dégagée par la dissolution de $\dot{\cancel{H}}\dddot{\cancel{C}}$, et qui passe à l'état de $\dot{\cancel{H}}\dddot{\cancel{C}}$, de sorte que dans ces deux cas la chaleur produite par la fixation d'un atome d'eau est à peu près la même. Quand on dissout de l'oxalate potassique dans de l'eau qui contient de l'acide oxalique, l'absorption de chaleur n'est pas sensiblement moindre que dans l'eau pure, de telle façon que la combinaison du sel neutre avec l'acide, pour former du bi-oxalate, ne paraît pas être accompagnée d'un dégagement de chaleur.

Les combinaisons qui suivent semblent, en se dissolvant dans l'eau, absorber des quantités de chaleur en proportion déterminées.

					Rapport.
$K\dddot{\cancel{C}}$ cristallisé	abaisse	la température	de	2°,96	6
$\dot{\cancel{H}}\dddot{\cancel{C}}$	—	—	—	3°,05	7
$\dot{K}\dddot{\cancel{C}}^2$	—	—	—	6°,60	15
$\dot{K}\dddot{\cancel{C}}^4$	—	—	—	10°,93	25

Digitized by Google

M. *Andrews* (1) a ajouté aux résultats qui ont déjà été mentionnés dans les Rapports 1842, p. 14, et 1844, p. 12, que, lorsqu'un même métal réduit un autre métal, lequel que ce soit, dans une dissolution neutre, le dégagement de la chaleur est constamment le même. Il fait observer cependant que s'il survient un changement à l'un des métaux, il en résulte aussi un changement dans le dégagement de chaleur. Ce qui favorise particulièrement un fort développement de chaleur, c'est le courant électrique qui est engendré par le contact du métal précipité et de celui qui précipite; mais l'on peut toujours disposer l'opération de manière que cette erreur ne devienne pas appréciable.

M. *Abria* (2) a soumis à un nouvel examen les développements de chaleur produits par le mélange d'acide sulfurique avec de l'eau en quantité variable. Cette recherche paraît avoir été exécutée avec une grande précision; mais cela nous entraînerait trop loin, d'entrer dans tous les détails. Dans les Rapports précédents j'ai retracé les expériences de MM. *Hess* et *Graham* sur ce sujet, et je me bornerai ici à réunir leurs résultats avec ceux de M. *Abria*, en inscrivant les quantités de chaleur relatives.

	Hess.	Graham.	Abria.
Le premier atome d'eau qui se combine avec 1 at. d'acide anhydre dégage. .	8	»	1
Le deuxième atome d'eau.	2	2	$\frac{1}{2}$
Le troisième —	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{4}$
Le quatrième —	1	»	$\frac{1}{10}$
Le cinquième —	1	$\frac{4}{5}$	$\frac{1}{16}$
Le sixième —	1	»	$\frac{1}{24}$

Il va sans dire que ces nombres représentent le rapport à l'égard du suivant et non des quantités absolues: ainsi le 8, dans la première colonne, et 1 dans la troisième, ne signifient pas que M. *Hess* a trouvé le dégagement de chaleur 8 fois plus fort que M. *Abria*. Il a cependant trouvé que le premier atome d'eau qui s'unit à 1 atome d'acide sulfurique anhydre développe 4 fois plus de chaleur que le second, tandis que M. *Abria* a obtenu le rapport de 3 : 1.

Le tableau qui suit fait ressortir la coïncidence qui existe entre le résultat du calcul et les expériences de M. *Abria*:

(1) L. et E. Phil. Mag., xxv, 93.
(2) Annales de Chimie et de Physique, xii, 167.

Digitized by Google

1 GRAM. D'ACIDE SULFURIQUE, $\dot{H}\dddot{S}$, avec	QUANTITÉ RELATIVE DE CHALEUR DÉGAGÉE PAR LA COMBINAISON.		
	Trouvé.	Calculé.	Différence.
1 Atome d'eau. . . .	64,25	64,25	—
2 — . . .	94,69	96,37	1/57
3 — . . .	113,06	112,34	1/156
4 — . . .	124,43	124,36	1/1776
5 — . . .	131,66	132,36	1/188

Ces différences ne peuvent être considérées que comme des erreurs d'observations inévitables.

THERMOMÈTRE POUR DE BASSES TEMPÉRATURES. — KRYOMÈTRE DE M. *Pleischl*. — M. *Pleischl* (1) a proposé de substituer le sulfide carbonique à l'alcool, qui devient épais et visqueux à — 100°, pour construire les thermomètres destinés à mesurer de grands froids. Il ajoute une petite quantité d'iode au sulfide carbonique pour lui communiquer une couleur violette qui le rend plus visible, et désigne cet instrument par le nom de *kryomètre* (de χρυος, froid). M. *Pleischl* a trouvé que la dilatation et la contraction du sulfide carbonique par suite des changements de température suivent celles du mercure de si près, que les faibles différences qu'il a observées ne dépassent pas les limites des erreurs d'observations. Comme le sulfide carbonique ne s'épaissit ni ne se fige sous l'influence de basses températures, on peut se servir de cet instrument avec un grand avantage pour mesurer directement le froid intense produit par l'acide carbonique solidifié et l'éther pur.

PHÉNOMÈNE DE LEIDENFROST. — M. *Boutigny* (2) a publié la fin de ses expériences sur le phénomène de Leidenfrost, dont nous avons eu l'occasion de parler dans le Rapport précédent, p. 14. Il a essayé de démontrer par une foule d'expériences intéressantes et frappantes que les explosions qui ont lieu dans les chaudières à vapeur, lorsqu'on ouvre la soupape après que la chaudière a été trop chauffée, tiennent à ce que l'eau à 171° cesse d'être en contact avec la chaudière, et passe à cet état qu'il appelle sphéroïdal, pendant lequel la pression diminue; si alors on ouvre de

(1) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, LXIII, 115.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 16.

Digitized by Google

nouveau la soupape, la température de l'eau baisse jusqu'à 142°, qui est celle à laquelle l'eau reprend son contact avec la chaudière, et au même instant il se forme une si grande abondance de vapeur d'eau, que la chaudière éclate. Je ne citerai qu'une des nombreuses expériences sur lesquelles il fonde son opinion.

Qu'on se fasse d'un métal quelconque, de fer par exemple, une petite chaudière en forme de poire; qu'on la chauffe sur une lampe à esprit de vin, de manière à la faire presque entrer en ignition; qu'on y introduise quelques grammes d'eau, et qu'on la ferme ensuite avec un bouchon convenable, qui laisse passer un tube de verre mince ouvert aux deux bouts. Il s'échappe une faible quantité de vapeur d'eau par le tube; mais si l'on éteint la lampe, on ne tarde pas à voir la vapeur répulsée avec violence, et un moment après le bouchon est lancé en l'air avec une forte détonation. Si l'on dispose l'appareil de manière à pouvoir faire rentrer quelques gouttes d'eau qui produisent un refroidissement plus subit, la détonation a lieu plus vite.

Tension de la vapeur d'eau. — M. *Magnus* (1) a examiné la tension de la vapeur d'eau entre — 6°,61 et + 104°,68. Cet excellent travail entre entièrement dans le domaine de la physique, de sorte que je me permettrai seulement d'en extraire les pressions calculées d'après les expériences pour les températures comprises dans les variations de l'atmosphère, parce qu'elles sont nécessaires pour les observations hygrométriques.

Temp.	Pression en millimètres.	Temp.	Pression.	Temp.	Pression.	Temp.	Pression.
—20°	0,916	— 6°	2,886	+ 8°	7,967	+22°	19,675
19	0,999	5	3,115	9	8,925	23	20,909
18	1,089	4	3,361	10	9,126	24	22,211
17	1,186	3	3,624	11	9,751	25	23,582
16	1,290	2	3,905	12	10,421	26	25,026
15	1,403	1	4,205	13	11,130	27	26,547
14	1,525	0	4,525	14	11,882	28	28,148
13	1,655	+ 1	4,867	15	12,677	29	29,832
12	1,796	2	5,231	16	13,519	30	31,602
11	1,947	3	5,619	17	14,409	31	33,464
10	2,109	4	6,032	18	15,351	32	35,419
9	2,284	5	6,471	19	16,345	33	37,473
8	2,471	6	6,939	20	17,396	34	39,630
7	2,671	7	7,436	21	18,505	35	41,893

(1) Pogg. Ann., LXI, 222.

Digitized by Google

M. *Régnault* (1) a fait des expériences analogues dont les résultats numériques se rapprochent de ceux-ci, mais ne coïncident pas parfaitement.

ÉLECTRICITÉ. — ÉQUIVALENTS ÉLECTRIQUES. — M. *E. Becquerel* (2) a confirmé par de très belles expériences la découverte de M. *Faraday*, que le même courant électrique qui traverse successivement plusieurs corps en les décomposant, sépare de chacun d'eux des équivalents correspondants. En revanche, il n'a pas trouvé que l'opinion de M. *Faraday*, qui consiste à admettre que les corps binaires seulement, composés de 1 atome de chaque élément, puissent être décomposés de cette manière, soit exacte. Le courant électrique qui décompose 1 équivalent d'eau en O et 2H, décompose le chlorure cuivrique en 2Cl et Cu, et le chlorure cuivreux en 2Cl et 2Cu. Les atomes doubles fonctionnent ici comme des atomes simples. L'hyperoxyde hydrique se sépare en 2O et 2H, ce qui, par conséquent, représente son équivalent. Les chlorures formés de 2 atomes du radical et 3 équivalents de chlore se décomposent, quand le courant est fort, en 1 équivalent de chlore et 2R Cl. Si le courant est encore plus fort, le dernier terme est décomposé ultérieurement; mais il est difficile de saisir le degré de la décomposition. Les oxisels se décomposent en suivant les mêmes règles que les sels haloïdes, si l'on considère l'acide et l'oxygène de la base comme un équivalent d'un corps halogène simple.

Il y a cependant encore un vaste champ à explorer avant qu'on puisse établir des lois spéciales. Ainsi M. *Becquerel* a trouvé, par exemple, qu'une dissolution chaude de $\dot{P}b^2 \dddot{N}$ donne 2 atomes de plomb, tandis que $\dot{P}b^7 \dddot{N}^2$ donne 3 atomes de plomb pour 1 atome d'acide. Les acétates plombiques basiques, quel que soit l'excès de base qu'ils contiennent, ne donnent, au contraire, que 1 atome de plomb. Nous verrons plus loin d'autres preuves que l'électrolyse, qui a été laissée de côté pendant longtemps, devra, avant peu, être utilisée plus souvent pour se faire une idée claire de faits mal compris, et pour rectifier des conséquences qui avaient été déduites prématurément d'une expérience trop restreinte sur les lois relatives à ces décompositions.

M. *Daniel* (3), de concert avec M. *Miller*, a fait des expériences du même genre, et est arrivé au même résultat. Il a trouvé, par exemple, que le cyanure ferroso-potassique, en se décomposant, dépose de l'oxyde ferreux sur le conducteur négatif et du cyanure ferrico-potassique sur le conducteur positif. Avec l'acide phosphorique dans ses différentes modifications et saturé avec un alcali, il a obtenu sur le conducteur positif de l'acide phosphorique non modifié. Avec de l'arsenite potassique il se déga-

(1) Comptes-Rendus, XVIII, 537.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 162, 257.
(3) L. et E. Phil. Mag., XXV, 175, 246.

Digitized by Google

gèait de l'oxygène au pôle positif; l'alcali se portait au pôle négatif et l'arsenic se précipitait dans toute la liqueur (probablement avec une couleur brune et à l'état d'hydrogène arseniqué), mais il ne se dégageait point d'hydrogène. Je renvoie pour plus de détails au mémoire original.

M. *Connel* (1) a fait de nouvelles recherches dans le but de prouver l'exactitude de l'opinion qu'il a émise il y a longtemps, et qui consiste à admettre que le phénomène de réduction par l'électrolyse est une conséquence de la décomposition de l'eau et de la force réductive de l'hydrogène à l'état naissant. Il est surprenant que lorsqu'on sait que le potassium peut être réduit par un courant électrique très faible, le conducteur négatif étant du mercure, on ne comprenne pas immédiatement que puisque l'électricité peut réduire ce métal, elle doit aussi pouvoir réduire des oxydes dont l'affinité entre les deux éléments est moins forte.

Pile hydro-électrique avec de l'eau pure. — M. *Gassiot* (2) a construit un appareil hydro-électrique dans lequel le liquide est de l'eau distillée. Il se compose de 3520 couples formés de cylindres de cuivre et de zinc, placés chacun dans un verre enduit d'un vernis et reposant sur une plaque de verre vernie. Cet appareil est distribué sur 40 tables de bois de chêne vernies; chaque table porte 80 couples et repose sur une glace vernie. Tout cet arrangement a pour but d'isoler parfaitement l'appareil électrique.

L'eau pure est pour ainsi dire un non-conducteur de l'électricité; de sorte que cet appareil se rapproche de la catégorie des piles sèches, et acquiert aux deux pôles une tension électrique considérable qui, après que la décharge en a été opérée, a besoin d'un certain temps pour reprendre une certaine force.

M. *Gassiot* affirme que chaque paire prise isolément a une tension qui est mise en évidence par un bon électromètre, et que la tension de la réunion d'un si grand nombre de paires devient assez forte pour que la décharge entre les deux pôles s'effectue à une distance bien visible avec une étincelle. Cette tension est indépendante de toute espèce d'action dynamique ou chimique appréciable. Si l'on approche les deux pôles l'un de l'autre à une petite distance, de manière que la décharge s'opère par des étincelles qui se succèdent, et qu'on place un multiplicateur électromagnétique dans le circuit, l'aiguille dévie pour chaque étincelle. Les effets de décompositions chimiques que produit cette pile, quand le courant traverse des dissolutions, sont très faibles, mais ils sont du reste de même nature que ceux du courant hydro-électrique ordinaire.

Lumière produite par la décharge hydro-électrique. — MM. *Fizeau*

(1) Phil. Mag., xxiv, 161.
(2) Phil. Mag., xxiv, 460.

Digitized by Google

et *Foucault* (1) ont fait des expériences intéressantes sur la lumière produite par la décharge de la pile Bunsen entre des pointes de charbon. Bien qu'elles soient du ressort de la physique, je retracerai ici quelques résultats, sans entrer dans l'examen de leur procédé photométrique.

46 couples Bunsen ont produit une lumière dont ils expriment l'intensité, en la comparant aux suivantes, par le nombre. .	235
80 couples ont produit.	238
138 couples de même grandeur, combinés avec 46 couples à surface six fois plus grande.	385

La lumière de la flamme du gaz détonant, dirigée sur un cylindre de chaux, était à celle du soleil comme 6,85 est à 1000, ou. = 1 : 146
Celle de 46 couples Bunsen simples. . . . . = 1 : 56
Celle de 46 couples à surface 6 fois plus grande. . . = 1 : 34,46

Ils produisaient la lumière entre des cylindres de coak, faits de la même manière que les cylindres de charbon de l'appareil Bunsen. On ne peut pas faire l'expérience dans du verre, parce que des parcelles de charbon sont projetées alentour, se fixent dans le verre et le rendent opaque ; il faut opérer dans l'air libre. Le charbon de bois brûle trop vite. Il y a un transport continuel de parcelles de charbon du pôle positif au pôle négatif. Ce qui se dépose sur ce dernier a la couleur et les propriétés du graphite. En substituant au charbon des cônes de métaux, on obtient le même arc lumineux ; mais il est toujours coloré, même avec le platine. Si le pôle positif est de l'argent, le négatif étant du charbon, l'argent distille au pôle négatif, et l'on peut ensuite augmenter la distance sans rompre l'arc lumineux, qui est d'une beauté et d'une constance remarquables. Fait-on passer le courant dans le sens opposé de manière à rendre l'argent négatif, l'on obtient bien l'arc au commencement, mais l'argent ne tarde pas à fondre et l'arc lumineux s'interrompt. Il est difficile ensuite, en rapprochant les pôles, de remettre l'arc en train, et celui qui se forme ensuite a un mouvement vibratoire et produit un bruit particulier. En décomposant l'eau avec un appareil de 80 paires et des fils de platine fins, ces derniers s'échauffaient fortement, toutefois sans rougir ; mais les gaz qui se dégageaient de ces fils et qui les entouraient étaient lumineux.

D'après M. *Bunsen* (2), l'arc qui se forme entre deux cônes de cuivre est bleu, et lorsqu'on le regarde à travers une lunette au moyen d'un prisme, il présente les lignes de Frauenhofer d'une manière très remarquable. Avec d'autres métaux, ces lignes se voient différemment et présentent une diversité merveilleuse. La manière la plus avantageuse d'exa-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 370.
(2) Öfversigt af K. V. Acad. förhandlingar 1844, p. 144.

Digitized by Google

miner ce phénomène dans les détails les plus minutieux est de projeter l'image de l'arc dans une chambre obscure sur une paroi blanche. La surface du charbon est en ébullition, due probablement à la cendre fondue. Tandis que le pôle négatif augmente peu à peu et régulièrement par suite de parcelles de charbon transportées, le pôle négatif ne lance que de loin en loin une petite masse de charbon plus considérable sur le pôle positif.

M. *Zantedeschi* (1) a aussi observé ce retour du charbon du pôle négatif au pôle positif. M. *Cässelmann* (2) a également décrit les phénomènes qui accompagnent l'arc lumineux dont nous venons de parler.

Gaz. — Dessiccation des gaz. — M. *Favre* (3) a fait quelques essais sur la possibilité de dessécher les gaz complétement. Il a trouvé que les gaz qu'on fait passer sur de l'acide sulfurique concentré, d'après la méthode de M. *Dumas*, ou sur de l'hydrate potassique fondu, ne contiennent point de vapeur d'eau, qui aurait pu être déterminée par l'augmentation de poids produite dans un tube garni d'acide phosphorique anhydre. Il n'a pas fait d'expériences correspondantes avec le chlorure calcique.

Condensation des gaz. — M. *Natterer* (4) a imaginé de faire servir le réservoir d'un fusil à vent ordinaire pour condenser des gaz sans danger. Ce réservoir est, en effet, en fer forgé, et calculé pour une pression intérieure plus forte qu'il n'est nécessaire pour des expériences de ce genre. A + 25° il a condensé et liquéfié de l'acide carbonique au moyen d'une pression de 50 à 60 atmosphères. Quand on plaçait le réservoir dans la glace, la liquéfaction s'opérait à 36 atmosphères. D'après M. *Natterer*, l'acide liquide occupe $\frac{1}{400}$ du volume du gaz, et l'on peut facilement, en le faisant ressortir, le solidifier à l'état de neige. 4000 coups de piston de la pompe, disposée de manière à aspirer chaque fois du gaz acide carbonique, ont suffi pour obtenir $\frac{1}{4}$ de litre d'acide liquide. Quand on prépare le gaz carbonique au moyen de carbonate sodique et d'acide sulfurique, ce qui est le plus commode, mais pas le moins dispendieux, l'on peut cependant pour 2 fr. 50 c. produire une quantité d'acide carbonique liquide suffisante pour solidifier 10 à 15 livres de mercure. Le gaz oxyde carbonique ne se condense pas sous la pression de 150 atmosphères. M. Ed. Kraft, mécanicien à Vienne, confectionne des appareils à condensation de ce genre pour le prix de 365 fr. M. *Natterer* a aussi condensé de cette manière et sous la même pression du gaz oxyde nitreux (voyez plus bas sous la rubrique *Oxyde nitreux*).

(1) Ibid.
(2) Pogg. Ann. LXIII, 283.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 223.
(4) Pogg. Ann., LXII, 132, et L'Institut, n° 569, p. 391.

Digitized by Google

M. *Faraday* (1) a fait des expériences plus étendues sur le même sujet; il a employé simultanément la compression et le grand froid produit par un mélange d'éther et d'acide carbonique solide sous le récipient de la machine pneumatique. Les résultats de ces expériences, qui seront décrites plus tard, sont les suivantes :

Le *gaz élayle* (gaz oléfiant) se condense en un liquide incolore et limpide qui n'a pas pu être solidifié. Il dissout des huiles, des résines et des matières bitumineuses.

L'*acide iodhydrique pur* devient d'abord liquide, puis se prend en une masse claire, incolore et transparente, qui se fendille et ressemble à de la glace.

L'*acide bromhydrique* devient aussi solide, incolore et transparent.

L'*acide chlorhydrique* se liquéfie déjà sous la pression d'une atmosphère, mais n'a pas pu être solidifié.

Le *surfluoride silicique* devient liquide quand on l'expose au froid le plus intense. Il est limpide comme de l'eau et doué de la même fluidité que l'éther. La tension de ce corps, quand il est à l'état liquide, n'est plus que de 9 atmosphères.

Le *surfluoride borique* et l'*hydrogène phosphoré* n'ont présenté que des traces de liquéfaction.

Le *sulfide hydrique* (hydrogène sulfuré) se solidifie et forme une masse cristalline, incolore et transparente, analogue au camphre ou au nitrate ammonique.

L'*acide carbonique* se solidifie si complétement, et est si incolore et si transparent, qu'on dirait que le tube qui le contient est vide. A cet état il exerce une pression de 6 atmosphères.

L'*oxyde chlorique* produit des cristaux orange et cassants.

L'*oxyde nitreux* forme une masse transparente et cristalline qui n'exerce qu'une pression d'un peu moins d'une atmosphère. Sous forme liquide, tel qu'on l'obtient par la pression seule, il s'évapore rapidement, mais ne se refroidit cependant pas assez de lui-même pendant cette opération pour se solidifier, bien qu'il se refroidisse à une température fort inférieure à celle que l'acide carbonique solide et l'éther produisent dans l'air. Si l'on plonge le tube ouvert qui contient l'oxyde nitreux liquide dans ce mélange, l'oxyde nitreux entre en vive ébullition. M. *Faraday* se propose, en conséquence, d'exposer le gaz oxygène, l'hydrogène et le nitrogène simultanément au froid produit par l'oxyde nitreux liquide et à une forte pression.

Le *gaz ammoniac* devient liquide d'abord, puis il se fige en formant

(1 Chemical Gazette, n° 55, p. 56.

Digitized by Google

des cristaux blancs, plus pesants que le liquide, qui n'ont à l'air qu'une faible odeur et une tension peu considérable.

L'*hydrogène arséniqué* et l'*oxyde nitrique* n'ont pas encore pu être liquéfiés.

L'*alcool*, l'*essence de térébenthine*, le *camphène* et le *caoutschène* s'épaississent, mais ne se solidifient pas.

LIAISON ENTRE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES CORPS, LA PESANTEUR SPÉCIFIQUE ET LE POINT D'ÉBULLITION. — M. *H. Kopp* (1) a communiqué des considérations d'une haute importance sur la liaison qui existe entre la constitution chimique de plusieurs liquides et quelques unes de leurs propriétés physiques, en particulier la pesanteur spécifique et le point d'ébullition. J'ai eu l'occasion de parler de travaux de ce genre du même auteur dans plusieurs Rapports précédents et surtout dans le Rapport 1843, p. 1. Dans ce dernier mémoire, il donne une plus grande extension à ses investigations, bien qu'il dise lui-même que toutes ces considérations ne peuvent être envisagées que comme une occasion pour ainsi dire parlante d'explorer ce sujet à fond. Néanmoins, on peut presque entrevoir qu'avec de la patience et de la persévérance il réussira. Quand je compare, d'un côté, les résultats qu'il a réunis, pour la plus grande partie d'après des observations d'autrui sur les pesanteurs spécifiques et les points d'ébullition, avec les différences qu'ils présentent avec les résultats du principe qu'il cherche et qu'il applique, et, d'un autre côté, les différences que présentaient au commencement les expériences sur les proportions définies, lorsqu'on faisait les calculs d'après les analyses des différents chimistes et qui étaient bonnes pour cette époque, j'aperçois une grande analogie dans l'incertitude où l'on est de savoir si les données empiriques viennent à l'appui du principe qu'on a en vue : or, maintenant les proportions chimiques ont cependant acquis une certitude pleine et entière. Il n'y a pas de doute, à en juger de la voie qu'a choisie M. *Kopp*, et qui est la seule vraie quand il s'agit de l'étude de la nature, qu'il lui arrivera la même chose à l'égard de ses recherches, quand il en sera venu à déterminer lui-même la pureté et les propriétés physiques des corps qui devront servir de bases et de preuves pour son principe. Ce n'est que de cette manière qu'il sera possible de déterminer si les différences sont des erreurs d'observations, ou bien si elles sont en opposition avec l'exactitude du principe.

Ne pouvant entrer ici dans tous les détails de cette recherche, beaucoup trop étendue pour le champ de ce Rapport, j'essaierai d'en exposer brièvement les points principaux.

Le volume spécifique de l'oxyde éthylique $C^4H^{10}O$ diffère de celui de

(1) Ann. der Chemie und Pharmacie, L, 71.

Digitized by Google

l'oxyde méthylique C^2H^6O de 2,34 en faveur du premier ; quant à la composition, ils diffèrent de C^2H^4, que le premier renferme de plus que le second. Il semblerait, d'après cela, que 2,34 doit représenter le volume spécifique de C^2H^4 à l'état liquide. Pour cela, il faut aussi que C, H et O, dans ces combinaisons liquides, aient un volume spécifique constant, qui, dans le cas où l'on pourrait le déterminer, jetterait une nouvelle lumière sur leur liaison réciproque. Comme le volume spécifique doit varier avec la température, mais qu'il n'est pas prouvé *à priori* que cette dernière affecte également le volume spécifique de ces combinaisons, car la dilatation qui résulte d'une variation d'un même nombre de degrés n'est pas la même, il faut cependant qu'il existe certaines températures auxquelles le volume spécifique de chaque corps élémentaire soit le même pour tous, et cette température doit être située à un même nombre de degrés au-dessous du point d'ébullition ; il doit être égal pour tous, et diminuer uniformément pour chaque degré que la température s'abaisse au-dessous de ce point.

On n'a pas pu trouver directement le volume spécifique des corps élémentaires dans ces combinaisons liquides ; mais M. *Kopp* croit pouvoir conclure, avec quelque sécurité, de certaines comparaisons, que le volume spécifique ne change pas sensiblement quand un équivalent d'hydrogène est remplacé par un équivalent d'oxygène. L'acide acétique hydraté, $C^4H^8O^4$, par exemple, a, à 104° au-dessous de son point d'ébullition, le même volume spécifique que l'alcool $C^4H^{12}O^2$ également à 104° au-dessous de son point d'ébullition, bien que ce dernier contienne 2 atomes d'oxygène de moins et 2 équivalents d'hydrogène de plus. L'esprit de bois et l'acide formique hydraté présentent la même relation. J'omets encore quelques exemples qui conduisent à la même conclusion, et rappelle que M. *Kopp* n'y voit autre chose qu'une grande probabilité qui mérite qu'on la confirme par des expériences.

Le volume spécifique de l'eau à son point d'ébullition est 117. Si la moitié de ce volume est celui de l'oxygène, l'on aura $O = 56,25$ et $H = 56,25$, et l'atome simple $H = 20,12$.

Si l'on admet ces chiffres, l'on pourra, au moyen de l'alcool, arriver à celui du carbone. L'alcool anhydre, $C^4H^{12}O^2$, à son point d'ébullition 78°,4, a pour volume spécifique 777,7 ; si l'on en retranche le volume de $12\,H + 2\,O = 468,0$, il reste pour 4 volumes de carbone 309,7 ; d'où le volume spécifique du carbone dans ces combinaisons liquides revient à 77,4. Emploie-t-on l'éther, dont le volume spécifique au point d'ébullition est 665,1, on obtient pour le volume spécifique du carbone 78. Il est évident que cette petite différence de 77,4 à 78 dépend de la plus ou moins grande exactitude avec laquelle les volumes spécifiques de ces liquides ont été déterminés aux points d'ébullition de ces derniers.

Digitized by Google

Les recherches de M. *Kopp* l'ont conduit à une réponse affirmative sur la question de savoir si la grandeur relative des volumes spécifiques ne subit pas d'altération avec l'abaissement de la température. D'après cela, il a réuni sous forme de tableau la grandeur relative calculée des volumes spécifiques, à un nombre égal de degrés au-dessous du point d'ébullition de chaque combinaison, et est arrivé par là à montrer que lorsqu'on connaît la composition et le poids atomique, on peut toujours calculer le volume spécifique, la pesanteur spécifique et le point d'ébullition, quand deux d'entre eux ont été déterminés.

Je passe sous silence les nombreux exemples qu'il donne, et me borne à faire remarquer que, bien que l'accord soit parfait, il se trouve cependant quelques différences plus ou moins considérables et suffisantes pour que si elles ne sont pas dues à des erreurs d'observations, elles jettent un léger doute sur l'exactitude du principe. Malgré cela, elles permettent néanmoins de conclure qu'évidemment on est très rapproché des bases sur lesquelles s'appuient ces relations, et qu'on peut espérer de les atteindre une fois.

M. *Schröder* (1) a fait un essai analogue; mais il a pris d'autres bases comme point de départ; je les retracerai ici avec ses propres termes :

1. Les équivalents des corps organiques ont, à l'état de gaz, le même volume, à une distance correspondante de leurs points d'ébullition (au moins jusqu'à présent n'a-t-on pas pu trouver d'exception (2) à cette règle), et les volumes de ces corps, à l'état liquide, sont égaux à la somme des volumes de leurs éléments; de plus, ils sont entre eux dans un rapport simple qu'on peut exprimer par des nombres entiers. Par conséquent, si l'on connaît la composition élémentaire et le point d'ébullition d'une combinaison, l'on peut en déduire sa pesanteur spécifique. Si l'on connaît la composition et la pesanteur spécifique à l'état de gaz, l'on peut en déduire le poids atomique.

2. Les équivalents des corps organiques volatils, tels qu'ils ont été déterminés d'après les poids atomiques admis pour les métaux, ainsi que les équivalents de tous les éléments dont ils sont composés, contiennent en partie des atomes doubles, et peuvent par conséquent être dédoublés.

Pour la plupart des métaux, on a admis réellement, ainsi que M. *Ger-*

(1) Die Siedhitze der chemischen Verbindungen, als das wesentlichste Kennzeichen zur Ermittlung ihrer componenten, nebst vollständigen Beweisen für die Theorie der Molecularvolumen der Flüssigkeiten. 1re partie, contenant les hydrogènes carbonés et leurs oxydes, par M. *Schröder*, prof. de Phys. et de Chim. à Manheim, 1844. Un court extrait se trouve dans Pogg. Ann., LXII, 182 et 337.

(2) Nous apprendrons à en connaître une plus tard, relative à l'acide acétique hydraté.

Digitized by Google

hardt a cherché à le prouver, des poids atomiques deux fois trop forts relativement à ceux de l'oxygène, de l'hydrogène, du charbon, du soufre et des corps halogènes.

3. Lorsque la densité de la vapeur (ou bien à la place de celle-ci l'équivalent), la composition élémentaire et le produit d'ébullition d'un corps sont donnés, on peut en connaître les éléments, pourvu que ces corps ne contiennent pas d'éléments qui n'aient pas été suffisamment étudiés, et qui pourraient exercer sur le point d'ébullition une influence inconnue.

4. Inversement : si l'on connaît les éléments, on peut en déduire : 1° l'équivalent; 2° la densité de la vapeur; 3° le volume à l'état liquide, c'est-à-dire la pesanteur spécifique, et 4° le point d'ébullition.

M. *Schröder* a appliqué ces principes aux combinaisons connues auxquelles ils peuvent s'adapter, et a montré que, dans tous les cas, ils conduisent à un accord vraiment surprenant.

Il existe une différence essentielle dans la manière dont procèdent M. *Schröder* et M. *Kopp*, abstraction faite des principes qu'ils établissent. M. *Schröder* est toujours persuadé qu'il a trouvé la vérité; selon lui, toutes les preuves qu'il allègue sont évidentes; il en est convaincu, et il veut que les lecteurs le soient aussi. Cette facilité avec laquelle on ajoute foi aux théories qu'on élève est devenue dans ces derniers temps une mode qui pourrait faire du tort à la science. M. *Kopp*, au contraire, n'attire pas seulement l'attention de ses lecteurs sur ce qui est *favorable* à la proposition qu'il avance, mais aussi sur les circonstances qui témoignent contre ses idées; il n'a pas cette crédulité, et ne veut pas convaincre le lecteur d'une chose qu'il ne croit pas lui-même suffisamment démontrée. De cette manière, il n'induit personne en erreur. Il cherche la vérité, et ne s'exprime qu'avec réserve, quand il n'a été conduit qu'à un résultat probable. C'est le seul moyen de ne jamais se fourvoyer quand on cherche la vérité. Aussi a-t-il attiré l'attention sur plusieurs points relatifs aux calculs de M. *Schröder* qui ne supportent pas un examen rigoureux, et sur plusieurs autres circonstances d'une haute importance auxquelles ses recherches l'ont conduit (1). Il semble que les principes de M. *Schröder* sont comme les théories incomplètes, qui dans leurs applications conduisent tantôt à des résultats d'une exactitude surprenante, et tantôt à des erreurs.

Les travaux de ces deux chimistes sont néanmoins d'une grande importance pour le développement de la science, et je dois sous ce rapport attirer sur eux l'attention du lecteur.

SOLUBILITÉ DE QUELQUES CORPS DANS DE L'EAU A DES TEMPÉRATURES

(1) Pogg. Ann., LXIII, 283.

Digitized by Google

Température.	[illegible] anhydre.	Nitrate calcique, anhydre.	Chlorure ammonique.	Sulfate ammonique, anhydre.	Nitrate plombique.	Chlorure plombique.	Nitrate cuivrique, anhydre.
0°	4,37	84,20	31,91	63,48	34,98	0,56	52,31
+10°	7,11	91,67	35,00	66,31	44,15	0,63	81.56
20°	9,28	94,08	38,43	69,89	53,18	0,74	115,50
30°	8,98	96,33	42,12	75,08	62,30	0,81	131,52
40°	13,08	100.42	46,22	80,50	71,63	0,99	140,82
50°	15,52	107,50	50,13	86,48	80,96	1,25	146,57
60°	18,43	116.13	54,04	92,53	89,20	1,64	151,62
70°	25,06	127,66	58,60	99,09	97,89	2,13	»
80°	22,70	149,58	64,26	105,92	106,15	2,81	156.10
90°	30,63	163,90	71,23	113,05	115,08	3,48	158,25
100°	39,13	182,15	80,27	116,83	124,25	4,26	160,33
110°	7,36	»	»	»	»	»	»
117°	»	»	»	»	»	»	»
130°	15,12	»	»	»	»	»	»
140°	19,64	»	»	»	»	»	»
179°	24.60	»	»	»	»	»	»

Digitized by Google

Digitized by Google

DIFFÉRENTES. — M. *Poggiale* (1) a continué les expériences que nous avons mentionnées dans le Rapport précédent, p. 80, sur la solubilité dans l'eau de plusieurs corps. Je renvoie au Mémoire original pour la constatation des tableaux et les résultats.

POIDS ATOMIQUES. — La révision des poids atomiques des corps simples se poursuit au grand avantage de la science. Avant de passer aux nouvelles expériences qui ont été faites pendant cette année, je rendrai compte d'une révision des déterminations des poids atomiques de M. *Marignac*, dont il a été question dans le Rapport précédent. J'ai reproduit l'année dernière les poids atomiques de M. *Marignac*, réduits au vide d'après le volume spécifique des éléments du chlorate argentique, et tels qu'ils résultent en moyenne des différentes séries d'expériences. Un travail postérieur, dont le but était de passer en revue les différentes déterminations des poids atomiques, m'a engagé à soumettre ces expériences, qui sont certainement les plus exactes que nous possédions, à un examen approfondi. Il m'a semblé, à la suite de cet examen, qu'il n'est pas convenable de faire la réduction au vide, d'après la condensation d'une certaine combinaison, parce que cette condensation n'est pas la même dans des combinaisons de nature différente, et qu'en outre les moyennes de plusieurs séries d'expériences ne conduisent pas toujours au nombre vrai, car les séries d'expériences ne sont pas toutes de nature à conduire à un résultat également précis. Or, dans ce cas, une série qui inspire moins de confiance, quand bien même elle conduit à un résultat peu différent d'une autre qui offre une plus grande exactitude, donne lieu à un résultat moins exact lorsqu'on a égard à ces différences quand on calcule le résultat moyen.

M. *Marignac* a trouvé, dans sept expériences, que le chlorate potassique perd 39,155 à 39,167 p. 100 d'oxygène. Ces expériences ont donné en moyenne 39,161, et deux expériences sur ces sept ont donné ce nombre (Rapport 1843, p. 32). C'est ce nombre qui sert de base pour tous les suivants. Les nombres relatifs 39,161 et 60,839 représentent 6 at. d'oxygène et 1 at. de chlorure potassique ; or, 39,161 : 60,839 : : 600 : 932,1365. L'exactitude de ce nombre est d'une portée si immense, qu'il ne faut pas le traiter légèrement. D'après les nombres extrêmes, l'on a 931,92 (39,167 p. 100 d'oxygène) ou 932,371 (39, 155, p. 100 d'oxygène), qui indiquent les limites entre lesquelles le vrai nombre doit se trouver ; ce qu'il y a de plus probable, c'est que le nombre moyen est aussi près de la vérité que possible.

Maintenant, pour obtenir, au moyen de ce nombre 932,1365, le poids

(1) Deuxième Mémoire sur la solubilité des sels dans l'eau, par M. Poggiale. Paris, 1844.

Digitized by Google

atomique de l'argent, du chlore et du potassium, M. *Marignac* a fait les séries d'expériences suivantes, en ne négligeant rien, ainsi qu'il a été dit dans le Rapport précédent, pour arriver à la précision la plus parfaite.

1° On a déterminé combien il faut de chlorure potassique pour précipiter un poids donné d'argent dissous dans de l'acide nitrique; d'où il est résulté que le poids du chlorure potassique est au poids de l'argent :: $K\overline{Cl}$: $\dot{A}g$.

Chlorure potassique.	Argent.	Poids atomique de l'argent.
3,2626 gramm.	4,7238	1349,60657
15,0010	21,7250	1349,95400
15,0280	21,7590	1349,63788
15,1310	21,9090	1349,69123
15,2160	22,0320	1349,68656
17,3500	25,1220	1349,69067

Dans cinq de ces expériences, le poids atomique de l'argent s'accorde jusqu'au cinquième chiffre; mais ce chiffre, dans la seconde, est plus fort de plus de 3. Les cinq autres prouvent que dans la seconde il y a une erreur d'observation qui n'a pas été signalée. On commettrait par conséquent une erreur, en calculant la moyenne, si l'on élevait le résultat des cinq autres expériences, en prenant en considération cette expérience, qui doit être négligée. Rigoureusement, l'on ne devrait peut-être pas même faire servir la première, bien qu'elle s'accorde jusqu'au cinquième chiffre. La moyenne de ces cinq expériences est 1345,66258, dont on peut retrancher les trois dernières décimales sans nuire à l'exactitude.

2° On a déterminé la quantité de chlorure argentique qui résulte de la décomposition d'un poids donné de chlorure potassique par du nitrate argentique. Le poids du chlorure argentique est à celui du chlorure potassique comme leurs poids atomiques relatifs.

Chlorure potassique.	Chlorure argentique.	Poids atomique du chlorure argentique.
17,034 gr.	32,761 gr.	1792,75708
14,427	27,749	1792,87835
15,028	28,910	1793,19046
15,131	29,102	1792,81187
15,216	29,271	1793,14323

Moyenne : 1792,956.

3° On a déterminé la quantité de chlorure argentique que produit un poids donné d'argent dissous; le poids atomique de l'argent conduit de là par le calcul au poids atomique du chlorure argentique.

Digitized by Google

Argent.	Chlorure argentique.	Poids atomique du chlorure argentique.
79,353 gr.	106,180 gr.	1792,94360
69,905	92,864	1792,92789
64,905	86,210	1792,68452
92,362	122,093	1792,87840
99,653	132,383	1792,94090

La troisième expérience a donné un résultat qui diffère comparativement assez notablement des autres : il faut donc la passer sous silence, d'après ce que nous avons dit plus haut. La moyenne des quatre autres est 1792,92271, qui ne diffère de la précédente que de 33 dans la seconde et troisième décimale : or, un accord aussi parfait est peu commun. La moyenne de ces deux séries est 1792,9393, que l'on peut réduire à 1792,94 sans commettre une grande erreur. Si l'on retranche de ce nombre le poids atomique de l'argent, 1349,66, il reste pour le poids équivalent du chlore 443,28.

Retranche-t-on maintenant un poids équivalent de chlore du poids atomique de chlorure potassique, il reste pour le potassium 488,8565. Nous avons par conséquent :

1 poids atomique d'argent.	1349,66
1 poids équivalent de chlore.	443,28
1 poids atomique de potassium.	488,857
1 poids atomique de chlorure potassique. .	932,1365
1 poids atomique de chlorure argentique. .	1792,94

qui exercent une grande influence sur la détermination des poids atomiques de la plus grande partie des autres corps simples.

La raison des différences que présentent dans les décimales les nombres calculés par M. *Marignac*, et qui ont été indiqués dans le Rapport précédent, est qu'il a employé en outre pour les calculs une quatrième série qui comprend l'analyse du chlorate argentique. Le peu de stabilité de ce sel et la facilité avec laquelle il se décompose le rendent peu propre à des déterminations aussi rigoureuses, et j'ai jugé convenable de passer ces expériences sous silence dans le calcul, quelque approchés qu'en soient les résultats à l'égard des précédents.

En faisant subir une révision analogue aux autres expériences de M. *Marignac*, l'on arrive aux poids atomiques suivants :

L'équivalent du nitrogène. .	175,06
— — brome. . .	999,62
— — iode. . . .	1585,992

Digitized by Google

Poids atomique du soufre et du mercure. — MM. O.-L. *Erdmann* et *Marchand* (1) ont soumis le poids atomique du mercure, et en même temps celui du soufre, à un nouvel examen. C'est M. *Sefstrom* qui a déterminé le poids atomique du mercure ; par l'analyse de l'oxyde mercurique, il a trouvé que dans ce corps 100 p. de mercure sont combinées avec 7,89,79 et 7,97 d'oxygène. Le poids atomique du mercure revenait, d'après cela, à 1267,53, 1265,823 et 1254,705. Il a adopté le nombre du milieu comme le plus exact.

MM. *Erdmann* et *Marchand* ont essayé de déterminer le poids atomique de ce métal avec une plus grande précision en suivant la même méthode, bien que l'oxyde mercurique soit peu convenable pour cette détermination, attendu qu'une erreur dans l'oxygène en entraîne une douze fois plus forte dans le poids atomique du métal. Ils se sont procuré de l'oxyde mercurique pur, en ont décomposé un poids donné par la distillation avec un mélange de charbon et de sucre dans un courant d'acide carbonique, et ont pesé le métal réduit.

Oxyde mercurique	a donné	Mercure.	Poids atomique du mercure.
81,999 gr.		75,9278 gr.	1250,623
51,0265		47,2495	1250,980
84,4905		78,243	1252,390
44,6235		41,3215	1251,408
118,3938		109,6308	1251,065

Moyenne, 1251,293.

Conformément à leur habitude d'arrondir les poids atomiques pour les ramener à des multiples entiers du poids équivalent de l'hydrogène, ils admettent pour celui du mercnre le nombre 1250,0.

Ces chimistes ont déterminé le poids atomique du soufre en décomposant par la distillation avec du cuivre un poids donné de cinabre, et déterminant le poids du mercure. D'après le poids atomique du mercure ils ont calculé celui du soufre.

Cinabre.	Mercure.	Poids atomique du soufre.
34,3515	29,6180	199,98
24,8240	21,4010	200,14
37,2120	32,0125	200,12
80,7517	69,6309	199,85

La moyenne est 200,045, et ils adoptent le nombre 200.

L'ancien poids atomique du soufre a été calculé d'une expérience faite

(1) Journal für practische Chemie, XXXI, 392.

Digitized by Google

par moi, et qui consistait à oxyder un poids donné de plomb avec de l'acide nitrique, à ajouter de l'acide sulfurique, évaporer à sec et chauffer sur la lampe à esprit de vin pour chasser l'excès d'acide sulfurique. On calculait ensuite le poids atomique du sulfate plombique au moyen de celui de plomb, et on en retranchait 1 poids atomique de plomb et 4 p. at. d'oxygène.

Depuis lors, on n'a pas, pour ainsi dire, changé le poids atomique du plomb, bien que les éléments qui nécessitent un changement existassent dans les dernières expériences que j'ai faites (1) sur le poids atomique du plomb, dans le but de m'assurer si l'erreur dont il était entaché était réellement assez grande, et s'il n'était point un multiple entier du poids équivalent de l'hydrogène. Si l'on calcule la moyenne de toutes les expériences relatives à la réduction de l'oxyde plombique par l'hydrogène, et qui ne diffèrent entre elles qu'à partir du cinquième chiffre, l'on obtient, pour le poids atomique du plomb, 1294,645, au lieu de 1294,498.

Les expériences dans lesquelles on a déterminé la quantité de sulfate plombique que fournit un poids donné de plomb (2) ont donné, en employant chaque fois 10 grammes de plomb, les résultats suivants :

Sulfate plombique.	Poids atomique du sulfate plombique.	Poids atomique du soufre.
14,638	1895,10	200,455
14,640	1893,36	200,715
14,644	1895,88	201,235
14,652	1897,60	202,945

Le dernier de ces nombres diffère trop des précédents pour pouvoir être pris en considération. Si l'on prend la moyenne des trois autres résultats, on obtient, pour le poids atomique du soufre, le nombre 200,835.

MM. *Erdmann* et *Marchand* objectent à cette méthode de déterminer le poids atomique du soufre, que le sulfate plombique perd facilement une partie de son acide par la calcination. Mais si, d'un côté, cette remarque est vraie, il faut aussi faire attention qu'il est aisé de chasser l'excès d'acide sans décomposer le sel, et que, dans le cas où cela aurait lieu, l'on obtiendrait un nombre trop faible pour le poids atomique du soufre. Ces expériences ne sont point, par conséquent, entachées de cette erreur : cependant j'ai entrepris à cet égard une nouvelle série d'expériences (3).

La connaissance si exacte des poids atomiques de l'argent et du chlorure argentique, que nous avons acquise par les expériences de M. *Marignac*,

(1) Kongl. Vet. Akad. Handlingar, 1830, p. 48.
(2) Afhandlingar i Fisik, Kemi och Mineralogi, v, 394.
(3) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1844 ; encore sous presse dans ce moment.

Digitized by Google

m'a suggéré l'idée que l'on arriverait à un poids atomique du soufre également exact, en convertissant un poids donné de chlorure argentique en sulfure argentique, et cela particulièrement parce que cette transformation s'opère à une température à laquelle le chlorure argentique n'entre pas en fusion. Dans les expériences dont les résultats numériques suivent, l'on a chauffé au rouge, pendant une demi-heure, le sulfure argentique, après l'avoir déjà pesé dans un courant d'hydrogène sulfuré, pour s'assurer qu'il ne perdait pas de son poids.

Chlorure argentique.	Sulfure argentique.	Poids atomique du sulf. argentiq.	Poids atom. du soufre.
6,6075 gr.	5,715 gr.	1550,760	201,100
9,2323	7,98325	1550,288	200,728
10,1775	8,80075	1550,300	200.640
12,9815	11,2405	1550,410	200,750

La première expérience est entachée d'une erreur d'observation, dont je ne me suis aperçu que trop tard pour pouvoir y remédier; elle consistait en un dépôt de soufre dans les parties postérieures du tube. Si l'on rejette le résultat qu'elle a donné, et qu'on calcule la moyenne des trois autres expériences, l'on obtient pour le poids atomique du sulfure argentique 1550,366, et en retranchant de celui-ci un poids atomique d'argent 1349,66, il reste, pour le poids atomique du soufre, 200,706, résultat qui s'approche autant que possible de la moyenne des expériences avec le sulfate plombique. Comme la moyenne des deux séries est très rapprochée du résultat de la quatrième expérience, j'adopte 200,75 pour le poids atomique du soufre. Ce changement entraîne nécessairement des modifications dans tous les poids atomiques qui dépendent du soufre ou de l'acide sulfurique. Celui du calcium devient 251,61, celui du magnésium 158,14, du thorium 841,6, de l'aluminium 419,25, du tantale 998,365, de l'arsenic 938,88, pour le poids équivalent, et 235,435 pour celui du fluor.

Poids atomique du cuivre. — MM. *Erdmann* et *Marchand* (1) ont aussi fait de nouvelles expériences sur le poids atomique du cuivre, en réduisant l'oxyde cuivrique par l'hydrogène, et sont arrivés aux résultats suivants :

Oxyde cuivrique.	Cuivre.	Poids atom. du cuivre.
63,8841	51,0320	397,071
65,1466	52,0290	396,635
60,2878	48,1540	396,758
46,2700	36,9449	396,187

La moyenne de ces résultat est 396,633. Ces expériences ne présentent

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXI, 389.

Digitized by Google

point toutefois l'exactitude qu'elles sont susceptibles d'atteindre ; car l'une d'elles diffère déjà au troisième chiffre et toutes au quatrième. Les expériences que j'ai faites sur le poids atomique du cuivre étaient toutes comprises entre 395,60 et 395,695. MM. *Erdmann* et *Marchand* ont peut-être obtenu un poids atomique plus fort parce qu'ils ont exposé l'oxyde cuivrique à une température trop élevée ; car, ainsi que nous le verrons plus bas, l'oxyde cuivrique perd de son oxygène quand on le chauffe très fortement.

POIDS ATOMIQUE DE L'OR. — Jusqu'ici le poids atomique de l'or avait été déduit de celui du mercure, et comme ce dernier a aussi été mis en doute, j'ai fait quelques essais pour le déterminer au moyen de l'analyse du chlorure aurico-potassique, parce que les poids relatifs de l'or et du chlorure potassique peuvent servir de bases sûres pour les calculs (1).

Sel employé.	Après la réduction par l'hydrogène.	Chlorure potassiq.	Or.	Poids atomique de l'or.
4,1445	2,9775	0,8185	2,159	2458,745
2,2495	1,61625	0,44425	1,172	2459,120
5,1300	3,6360	1,01375	2,67225	2457,120
3,4130	2,45125	0,6740	1,77725	2457,92
4,19975	3,01975	0,8295	2,1880	2458,73

Moyenne = 2458,83.

Dans le Rapport précédent, p. 66, j'ai mentionné les recherches de MM. *Svanberg* et *Norlin* sur le poids atomique du fer, sans pouvoir entrer dans les détails des expériences, leur Mémoire étant encore sous presse. Je vais compléter maintenant ce que j'ai passé sous silence.

Ces expériences se composent de deux séries différentes : oxydation du fer par l'acide nitrique, et réduction de l'oxyde ferrique pesé au moyen du gaz hydrogène.

Dans la première série ils ont employé des cordes de piano n° 12, dans lesquelles ils ont découvert des traces inappréciables quantitativement de carbone et de silicium. Ils les ont dissoutes dans un ballon de verre pesé, ont évaporé la dissolution à siccité, et chauffé au rouge tant que le poids en diminuait.

Fer.		Oxyde ferrique.	Poids atomiq. du fer.
1,5257 gr.	ont donné	2,1803 gr.	349,610
2,4051	—	3,4390	348,936
2,3212	—	3,3194	348,802
2,32175	—	3,3183	349,468
2,2772	—	3,2550	349,335
2,4782	—	3,5418	349,502
2,3582	—	3,3720	348,915

Moyenne = 349,225.

(1) Kongl. Vet. Akad. Handl., für 1844.

Digitized by Google

La seconde série d'expériences consistait à réduire de l'oxyde ferrique pur dans un courant d'hydrogène. Voici les résultats numériques :

Oxyde ferrique.	Fer.	Poids atomique du fer.
2,98353 gr.	2,08915 gr.	350,379
2,41515	1,6910	350,2755
2,99175	2,09455	350,185
3,5783	2,505925	350,523
4,1922	2,9375	351,1835
3,1015	2,17275	350,916
2,6886	1,88305	350,644

Moyenne = 350,5867.

Ces deux séries présentent la particularité d'osciller autour de moyennes qui diffèrent d'une unité dans le troisième chiffre, cette différence étant constante dans chaque série. Il faut donc nécessairement que l'une des méthodes donne lieu à une erreur constante, qui tend à donner un résultat trop fort ou trop faible. Il paraîtrait que cette erreur se trouve dans la série d'oxydation ; car les expériences que j'ai faites dans le but d'amener une décision entre les deux, et en me servant d'un fer privé de carbone et de silicium par la fusion avec de l'oxyde ferroso-ferrique, m'ont amené aux résultats suivants :

Fer.	Oxyde ferrique.	Poids atomique du fer.
1,586	2,265	350,369
1,4133	2,0185	350,270

qui sont compris entre les nombres de la série de réduction, et prouvent que les deux séries d'oxydation et de réduction doivent osciller autour du même chiffre. Quand on veut calculer le poids atomique du fer au moyen de ces expériences, il ne faut pas hésiter à rejeter les résultats des sept premières, qui oscillent autour de 349 ; car elles sont entachées d'une erreur due probablement à ce que pendant la calcination les éléments de l'acide se sont combinés avec la potasse du verre, et ont ainsi donné lieu à une fixation d'oxygène plus grande en apparence.

Si l'on réunit les résultats de mes deux oxydations avec les sept réductions de M. *Svanberg*, on aura neuf expériences dont la moyenne est 350,527.

MM. *Erdmann* et *Marchand* ont aussi fait une série d'expériences sur le poids atomique du fer en réduisant l'oxyde par l'hydrogène. Ils employaient dans ce but 9 à 29 grammes d'oxyde ferrique, et ont obtenu des résultats qui varient beaucoup plus entre eux que ceux de MM. *Svanberg* et *Norlin*. Je vais reproduire le maximum et le minimum.

Digitized by Google

Oxyde ferrique.	Fer.	Poids atomique du fer.
24,236 gr. ont donné	16,956	349,70
14,251	9,982	350,74

Ces nombres diffèrent déjà d'une unité dans le troisième chiffre. Selon leur habitude, ils adoptent le nombre entier 350 pour le poids atomique du fer, bien que cinq expériences sur huit aient donné un résultat plus élevé.

Poids atomique du zinc. — M. *Favre* (1) a soumis le poids atomique du zinc à un nouvel examen, et a obtenu, ainsi qu'il a été dit dans le Rapport précédent, le nombre 412,5, c'est-à-dire un multiple entier du poids équivalent de l'hydrogène. Les détails de ses expériences n'étaient alors pas encore arrivés à ma connaissance.

Il a fait deux séries d'expériences : 1° en brûlant de l'oxalate zincique dans un appareil convenable, recueillant l'acide carbonique, et comparan le poids de ce dernier avec l'oxyde zincique qui restait, et dont on pouvait calculer le poids atomique au moyen de celui de l'acide carbonique : quatre expériences ont donné en moyenne 412,63 pour le poids atomique du zinc ; 2° en dissolvant du zinc dans de l'acide sulfurique dilué, et convertissant l'hydrogène en eau en le faisant passer sur de l'oxyde cuivrique en incandescence. La quantité d'eau obtenue est à celle du zinc dissous dans le même rapport que leurs poids atomiques. La moyenne de ces expériences était 412,16. Les expériences de M. *Axel Erdmann*, dont il a été question dans le Rapport précédent, page 71, avaient pour but de contrôler l'exactitude de ces résultats, qui ont été obtenus par des méthodes artificieuses.

Poids atomique du chrome. — Les nouvelles combinaisons de chrome que M. *Péligot* a découvertes, et dont j'aurai l'occasion de parler plus tard, l'ont conduit à un poids atomique du chrome plus faible que celui que j'avais trouvé ; il l'a trouvé situé entre 335 et 325. Dans le temps, j'avais déterminé le poids atomique du chrome d'une manière assez indirecte, et qui consistait à déterminer la quantité de chromate plombique que pouvait fournir un poids donné de nitrate plombique anhydre. 10 gram. de nitrate plombique ont donné 9,8772 gram. de chromate plombique, et 10 gram. de chromate plombique ont fourni 2,425 gram. d'oxyde chromique, ce qui m'a conduit pour le poids atomique du chrome à 351,815. L'analyse du chlorure chromique anhydre a produit 15,61 gram. de chlorure argentique contre 3,05 gram. d'oxyde chromi-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 163.
(2) Afhandlingar i Fisik, Kemi och Mineralogi, v, 477.

Digitized by Google

que, ce qui portait le poids atomique du chrome à 375, attendu que le sel était basique. L'analyse du chromate barytique a fourni sur 10 gram. 9,1233 de sulfate barytique et 3,043 d'oxyde chromique, ce qui correspond à 335,65. Je m'étais ensuite décidé pour le premier, qui est compris entre les deux autres. — Voyant l'impossibilité d'arriver de cette manière à un résultat exact, j'engageai M. *Berlin* à essayer de déterminer le poids atomique du chrome avec plus de précision, en faisant l'analyse du chromate argentique, qui supporte sans se décomposer une chaleur suffisante pour pouvoir être amené à l'état anhydre. Il a, en effet, entrepris cette recherche, et a décomposé le sel argentique au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. Le chlorure argentique a ensuite été lavé par décantation, fondu et pesé. La liqueur claire a été traitée par un excès d'ammoniaque, évaporée à siccité; le résidu, repris par l'eau, a cédé à cette dernière le sel ammoniac, et l'oxyde chromique restant a été calciné et pesé. Dans cinq expériences, on a obtenu pour le poids atomique de ce métal 328,80, 328,46, 328,83 et 328,04, dont la moyenne, 328,39, est comprise entre les deux limites indiquées par M. *Péligot*.

Il a trouvé que lorsqu'on précipite le nitrate plombique par du chromate potassique neutre, le chromate plombique entraîne toujours une petite quantité du sel qui reste en excès dans la liqueur, et que de cette manière il est impossible d'obtenir un résultat exact.

Poids atomique du calcium. — MM. *Erdmann* et *Marchand* (1), à la suite de mes expériences sur le poids atomique du calcium, décrites dans le Rapport de 1843, et aux objections que j'ai faites à leur procédé, qui consistait à précipiter la chaux à l'état de carbonate calcique, ont constaté eux-mêmes que ce carbonate calcique contient de l'eau qui ne peut pas en être chassée par la chaleur sans que l'acide carbonique s'échappe; par conséquent, que l'acide carbonique qui leur a servi dans leurs premières expériences à calculer le poids atomique du calcium à 250, contenait une quantité d'eau indéterminée, quoique peu considérable, et que si l'on connaissait la quantité de cette eau et qu'on la retranchât, on obtiendrait un poids atomique plus fort que 250.

Ils ont analysé maintenant de la chaux carbonatée native qui contenait 0,036 à 0,049 de matières étrangères, telles que de la magnésie, de l'oxyde manganeux et de l'oxyde ferreux. Après l'avoir séchée à 200°, ils l'ont calcinée de façon à la rendre caustique, ont retranché du résidu les matières étrangères, et ont calculé le poids atomique du calcium au moyen de la perte éprouvée à la calcination, et dans la supposition qu'elle était due à du gaz acide carbonique anhydre. La moyenne de quatre expériences a donné pour le poids atomique du calcium 250,39.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXI, 269.

Digitized by Google

Ces expériences offrent deux défectuosités. Enpremier lieu, le spath calcaire natif peut présenter la même propriété de retenir une certaine quantité d'eau jusqu'à ce que l'acide carbonique s'échappe, comme le fait le carbonate calcique artificiel. Ils n'ont fait aucun essai à cet égard. J'ai voulu m'assurer de la chose, et j'ai trouvé que du spath d'Islande parfaitement limpide, réduit en poudre fine, et séché à 200°, produisait ensuite, quand on le chauffait au rouge dans une cornue, une quantité très appréciable d'eau qui accompagnait le gaz acide carbonique, se déposait dans le col de la cornue, et qui dépassait par conséquent en quantité la portion qui pouvait être entraînée, en vertu de la tension de l'eau, par l'acide carbonique chaud, que je ne refroidissais pas dans le col de la cornue. Ils ont donc encore une fois calculé le poids atomique du calcium au moyen du gaz acide carbonique; plus, une certaine quantité d'eau, faible il est vrai, mais indéterminée. — En second lieu, ils ont considéré l'acide carbonique correspondant à la magnésie, l'oxyde manganeux et l'oxyde ferreux, comme étant combiné avec la chaux. Cette quantité peut être peu considérable, mais elle influe sur le résultat du calcul du poids atomique. J'ai dissous du spath d'Islande dans de l'acide chlorhydrique, et précipité la dissolution saturée par de l'eau de chaux. Le précipité, qui était blanc d'abord, n'a pas tardé à devenir vert, puis jaune, sous l'influence de l'air, ce qui prouve que ce minéral contient les carbonates des oxydules de ces métaux. Malgré tout cela, ils ajoutent qu'il n'y a pas lieu à faire de changement au résultat de leurs premières expériences, qui ont conduit au nombre 250. Ils ont cependant accordé que ce nombre repose sur un poids d'acide carbonique qui est défectueux par l'eau qu'il contient. N'est-on pas en droit, d'après cela, de douter de la confiance que peuvent inspirer des déterminations de poids atomiques qui donnent lieu à de semblables remarques?

La diminution qu'a subie le poids atomique du soufre entraîne nécessairement un changement de poids atomique du calcium qui résulte de mes expériences (Rapport 1843, p. 61), et qui devient maintenant 251,4884 ou 251,489.

MM. *Erdmann* et *Marchand* (1) ont fait quelques réflexions relativement aux déterminations des poids atomiques de M. *Marignac*, tendant à montrer qu'elles pourraient bien au fond être entachées de quelque erreur qui ait empêché d'obtenir pour le poids atomique du chlore un multiple de 12,5. Mais l'accord parfait qui règne dans toute la série d'expériences de M. *Marignac* les met complétement à l'abri de ces objections.

AIR ATMOSPHÉRIQUE. — QUANTITÉ D'ACIDE CARBONIQUE CONTENU DANS L'AIR, A PARIS, COMPARÉE AVEC CELLE DE L'AIR DES ENVIRONS. — M. *Bous-*

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXI, 275.

Digitized by Google

singault (1) a fait des recherches très intéressantes sur la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air, à Paris. Je vais brièvement en retracer les résultats. D'après un calcul approximatif, il se produit, dans les 24 heures, les quantités suivantes d'acide carbonique :

Par la respiration	de la population. . . .	336,777	mètres cubes.
—	des chevaux.	132,370	
Par la combustion	du bois.	855,385	
—	du charbon de bois. . .	1,250,700	
—	de la houille.	314,215	
—	de la cire.	1,071	
—	du suif.	25,722	
—	de l'huile.	28,401	
	En somme. . . .	2,944,641	mètres cubes.

Quand on considère cette production de près de 3 millions de mètres cubes d'acide carbonique dans les 24 heures, sur une étendue comprise par la ville de Paris, on pourrait s'attendre à une différence appréciable d'acide carbonique dans l'air de la ville et des environs; mais la diffusion des gaz rend cette différence presque insensible. Pendant plus d'un an que des expériences de ce genre ont été faites à Paris, on a observé les variations suivantes :

		Acide carbonique.	
1840	Janvier.	3,5	1,000 p. du volume de l'air.
	Août.	3,8	
	Septembre	4,0	
	Octobre.	3,8	
	Novembre	3,7	
	Décembre.	3,8	
1841	Mars.	4,2	
	Mai.	4,3	
	Juillet.	4,3	

qui sont à peu près les mêmes que partout ailleurs. Des observations qui avaient lieu simultanément à Paris et à Saint-Cloud ont donné, à Paris 4,13, et à Saint-Cloud 4,14.

Quand on faisait des expériences comparatives à des endroits plus éloignés, à Andilly, près de Montmorency, on pouvait cependant découvrir de petites différences, mais si petites, que, pour les bien saisir, il faut exprimer la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air à Paris par 100 ; on a alors pour Andilly 94 à 98, et de temps en temps des quantités égales.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 456.

Digitized by Google

Ce résultat s'accorde très bien avec la rapidité bien connue avec laquelle le gaz acide carbonique s'écoule des salles où se trouvent des réunions nombreuses, avec beaucoup de bougies et de lampes.

Air dans l'eau. — M. *Morren* (1) (l'aîné, à Rennes) a fait un travail considérable et important sur la quantité d'air contenue dans l'eau, particulièrement l'eau de mer (aux environs de Saint-Malo), et est arrivé aux résultats suivants :

1° L'eau de mer contient moins d'air que l'eau douce. La quantité d'air contenue dans l'eau douce varie entre $\frac{1}{50}$ et $\frac{1}{25}$, et même $\frac{1}{20}$ du volume de l'eau. Dans l'eau de mer, elle varie entre $\frac{1}{41}$ et $\frac{1}{40}$. L'eau douce abandonne l'air qu'elle contient plus facilement que l'eau salée.

2° L'air que renferme l'eau douce (distillée ou eau courante), dans des circonstances normales, par un ciel couvert, contient 32 p. 100 d'oxygène, et entre 2 et 4 p. 100 de gaz acide carbonique. L'air de la mer, dans les mêmes circonstances, contient 33 p. 100 d'oxygène, et 9 à 10 p. 100 d'acide carbonique.

3° Les proportions d'oxygène, de nitrogène et d'acide carbonique varient considérablement dans l'eau de mer par des temps clairs, et plus par des temps calmes que par des temps orageux.

4° Après plusieurs jours clairs, l'oxygène augmente de plus en plus, et atteint le maximum quand l'air est le plus pur.

5° Plus l'oxygène augmente, plus l'acide carbonique diminue (en vertu de la décomposition qu'il éprouve par les plantes et les infusoires, sous l'influence de la lumière); la proportion ne paraît cependant pas être constante.

6° Le maximum et le minimum d'oxygène contenu dans l'air extrait de l'eau pendant les jours les plus couverts et les plus clairs sont 31 et 39 p. 100. Or, comme l'eau de la mer contient plus d'air par le beau temps, l'on peut admettre que la quantité d'oxygène contenue dans 5 litres 1/2 d'eau de mer varie, entre le jour le plus couvert et le plus clair, de 29,7 à 53,6 centimètres cubes, limites qui sont, par conséquent, beaucoup plus étendues que lorsqu'on les calcule simplement du volume de l'air.

7° Dans les endroits où l'eau de mer est plus resserrée, circonstance qui est accompagnée généralement d'une végétation marine plus abondante, cette variation peut osciller sur 5 litres 1/2 d'eau, entre 20,78 et 76 centimètres cubes de gaz oxygène.

8° Dans l'eau de mer libre, on ne découvre, à l'aide du microscope, qu'un nombre très restreint d'infusoires.

9° Le gaz oxygène, se développant en plus grande proportion dans l'eau de mer, se communique de cette dernière à l'air.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 5.

Digitized by Google

10° C'est ce qu'on peut le mieux observer dans des endroits resserrés et abondants en végétation et en vase marines ; quand on recueille de l'air à ces endroits, et immédiatement au-dessus de la surface de l'eau, on y trouve entre 23 et 24 p. 100 de gaz oxygène.

NITROGÈNE, OXYDE NITREUX SOLIDE. — M. *Natterer* (1), ainsi que je l'ai dit plus haut, a préparé de l'oxyde nitreux à l'état solide et à l'état liquide. Il se procurait ce gaz au moyen du nitrate ammoniaque, et le pompait dans des réservoirs jusqu'à ce que ceux-ci eussent augmenté en poids de $\frac{1}{2}$ kilogramme. En laissant ensuite couler l'oxyde liquide par une ouverture aussi fine qu'une aiguille dans un ballon, il obtenait une petite quantité d'oxyde solide, tout le reste se dispersait à l'état gazeux. Des gouttes qui tombaient sur une table entraient au premier moment en ébullition, puis elles se solidifiaient. En faisant écouler l'oxyde liquide par une ouverture un peu plus grande, il a pu en recueillir la valeur d'un verre à boire.

Ce liquide se conserve mieux que l'acide carbonique liquide, et produit par son évaporation un plus grand froid que l'acide carbonique. Un thermomètre disposé pour cette expérience est descendu jusqu'à — 105° ; en en le retirant le liquide s'est solidifié autour de la boule, et a fait descendre le thermomètre à — 115°, qui paraît être le point de fusion, tandis que — 165° est le point d'ébullition. L'oxyde nitreux liquide est laiteux, probablement en vertu de l'oxyde solide qu'il tient en suspension. Sa pesanteur spécifique est environ 1,15. Quand on le verse sur un filtre, il se fige en formant une masse blanche et non poreuse ; quelques gouttes limpides traversent le filtre, et ne tardent pas en se figeant à former un tube qui s'allonge à mesure qu'il en vient d'autres. Lorsqu'il a passé à l'état solide, il ne fond plus à l'air, mais reprend directement l'état de gaz. Le sulfide carbonique et le chlorure phosphoreux ne se solidifient pas à la température de — 115°.

ACIDE NITREUX ET MÉTAUX INCANDESCENTS. — On sait que M. *Dulong* avait observé que le gaz acide nitreux qu'on fait passer sur des métaux en incandescence oxyde ces métaux, et est réduit à l'état de nitrogène. M. *Marchand* (2) a remarqué que pour que cette réduction soit complète, il faut que la température soit assez élevée. A une chaleur rouge obscure, il se forme de l'oxyde nitrique. Si l'on fait passer ce gaz dans de la potasse caustique, il en est absorbé. Le gaz nitrogène le chasse de sa dissolution ; mais s'il rencontre dans cette dissolution de l'oxygène ou de l'air atmosphérique, il se suroxyde, donne lieu à du nitrique potassique et devient jaune.

COMBINAISONS D'ACIDE NITREUX ET D'ACIDE SULFUREUX. — M. *Frémy*

(1) Pogg. Ann., LXII, 133.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXII, 492.

Digitized by Google

a découvert plusieurs combinaisons différentes entre l'acide nitreux et l'acide sulfureux ; à l'état isolé, elles ont peu de stabilité ; mais elles forment plusieurs classes nouvelles de sels stables quand elles sont combinées avec un alcali. Ce travail n'est pas encore achevé ; mais je rendrai compte de la partie qui en a été publiée quand j'en serai au chapitre des sels.

Combinaisons de l'oxyde nitrique avec les acides. — On se rappelle que M. *H. Rose* a réussi à préparer une combinaison d'oxyde nitrique avec l'acide sulfurique anhydre (Rapport 1840, p. 30) dépourvue de texture cristalline, et que plus tard M. *A. Rose* et M. *de La Provostaye* ont examiné, chacun de son côté, une combinaison connue auparavant, et douée d'une texture cristalline, que le premier croyait être une combinaison d'acide sulfurique et d'oxyde nitrique, tandis que le second l'envisageait comme étant formée de 1 at. d'acide nitreux et de 2 at. d'acide sulfurique (Rapport 1841, p. 24-28). M. *Kœne* (1) a entrepris de nouvelles recherches sur ces combinaisons, et il a prouvé par des expériences irrécusables que la combinaison cristalline ne peut pas être produite par l'acide sulfurique concentré et du gaz oxyde nitrique. M. *Mosander* (2), et M. *Barreswil* (3) sont arrivés au même résultat, en mettant l'acide en contact avec de l'oxyde nitrique pur sur du mercure. L'oxyde nitrique n'est pas absorbé avant qu'on y introduise un peu de gaz oxygène ; la combinaison cristalline se forme alors immédiatement. M. *Gay-Lussac* avait déjà observé la même chose longtemps auparavant, et avait montré que la combinaison cristalline n'était qu'une combinaison d'acide sulfurique et d'acide nitreux. Cette question est donc décidée actuellement.

Quant à la combinaison non cristalline de M. *H. Rose*, formée d'oxyde nitrique et d'acide sulfurique anhydre, M. *Kœne* déclare qu'elle ne renferme pas non plus de l'oxyde nitrique, mais de l'acide nitreux, et il en cherche la preuve dans la circonstance indiquée par M. *Rose*, et qui ne saurait s'expliquer facilement sans cela, savoir, qu'elle produit du nitrite éthylique quand on la distille avec de l'alcool. On pourrait cependant expliquer cette réaction, s'il se formait en même temps du sulfate ammonique, ce qui n'a pas été examiné. M. *Kœne*, en s'appuyant sur ses expériences, prétend que M. *Rose* n'a pas opéré avec de l'oxyde nitrique pur et entièrement exempt d'acide nitrique et d'acide nitreux, qui auraient pu se vaporiser dans le gaz, et que l'acide sulfurique anhydre ne se combine pas avec le gaz oxyde nitrique, mais qu'il s'évapore dans ce gaz ; de sorte qu'il nie directement l'observation de M. *Rose*, et qu'il

(1) L'Institut, n° 573, p. 425.
(2) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandlingar. 1844, p. 184.
(3) L'Institut, n° 575, p. 10.

Digitized by Google

envisage ses données à cet égard comme une erreur. M. *Kœne* n'ajoute pas néanmoins s'il s'est assuré au préalable que l'acide fumant qu'il a employé était réellement l'acide anhydre $\dddot{S}$ ou simplement $\dot{H}\,\dddot{S}^2$, tous deux étant solides et fumants.

Acide hyponitrique. — On sait que l'école chimique de M. *Dumas*, qui favorise les idées métaleptiques, admet que la combinaison $\dddddot{N}$ fonctionne dans plusieurs cas comme un corps simple, et qu'elle remplace dans plusieurs combinaisons chimiques un équivalent d'hydrogène, par exemple, ou 1 at. d'oxygène. M. *Kœne* (1) combat cette opinion peu admissible, et cherche à démontrer, en se fondant sur les résultats de plusieurs recherches antérieures, que lorsque $\dddddot{N}$ réagit et se combine avec un corps non oxygéné formé de carbone et d'hydrogène, un des atomes d'oxygène se combine avec ce corps, et donne lieu à un oxyde qui se réunit à l'acide nitreux nouvellement formé, et produit une combinaison saline; de telle façon que si l'on exprime par R le radical non oxygéné, il en résulte la combinaison $RO + \dddot{N}$, et non $R\,\dddddot{N}$. De plus, que si le corps sur lequel $\dddddot{N}$ réagit contient de l'oxygène et perd un équivalent d'hydrogène, il s'en sépare un atome d'eau, et l'on obtient une combinaison d'un oxyde organique et d'acide nitreux. Lorsque l'acide nitrique, ainsi que cela a lieu en général, réagit sur le corps organique, il arrive qu'un atome d'oxygène de l'acide enlève 1 équivalent d'hydrogène, et qu'un autre atome d'oxygène convertit le corps organique en un oxyde qui se combine avec l'acide nitreux. C'est exactement la même opinion que celle qui m'a guidé dans l'explication de la nature chimique de ces nouveaux produits : cependant il a rencontré quelques doutes en cherchant à appliquer son idée à la constitution chimique de l'acide dithyonique et trithyonique, qu'il exprime par $\dddot{S}'$ et $\dddot{S}' + \dddot{S}$, ce qui signifie que dans ces acides un atome d'oxygène est remplacé par un atome du radical. Il termine enfin par quelques considérations sur la nature chimique réelle de $\dddddot{N}$, et ajoute : « que si l'on devait envisager $\dddddot{N}$ comme étant formé de $\dddot{N} + \dddot{N}$ ou de $\dddot{N} + 2\,\dddot{N}$, ce corps devrait dans les deux cas avoir une plus grande stabilité de composition que $\dot{H} + \dddot{N}$, puisque les premières combinaisons peuvent être formées au moyen d'oxyde nitrique et d'acide nitrique, et que la stabilité, selon l'hypothèse, dépend du degré d'affinité, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la force de combinaison entre les composés binaires qui concourent à former ces combinaisons. Or, l'expérience prouve que l'acide hyponitrique est moins stable que l'acide nitrique hydraté, par con-

(1) Dans un Mémoire inséré dans les Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences de Stockholm, 1844.

Digitized by Google

séquent on ne peut pas l'envisager comme étant une combinaison d'acide nitrique et d'acide nitreux ou d'oxyde nitrique.

Les bases sur lesquelles repose cette conséquence ne sont pas exactes, mais la conséquence peut cependant être vraie en elle-même. Qu'un degré d'oxydation inférieur d'un radical réduise un degré supérieur quand il existe un composé intermédiaire, c'est un fait qui se voit tous les jours : ainsi, par exemple, l'oxyde ferreux ramène l'acide ferrique du ferrate potassique à l'état d'oxyde ferrique, bien que l'acide ferrique soit combiné avec la potasse ; cela ne dépend donc point de l'affinité entre les produits, l'oxyde ferrique et la potasse, qui ici est nulle. L'eau joue constamment le rôle d'une base plus forte que l'un quelconque des degrés d'oxydation du nitrogène. Si nous considérons ces réflexions d'un point de vue plus général, nous trouverons que la conséquence de M. *Kœne* à l'égard de $\dddot{\cancel{N}}$ envisagé comme un oxyde particulier, acquiert une grande probabilité. En effet, nous possédons un grand nombre d'oxydes qui sont compris entre $\dddot{\cancel{R}}$ et un degré d'oxydation supérieur de R, soit $\dddot{\cancel{R}}$, soit $\dddot{R}$. Le manganèse, le chrome, le bismuth, l'antimoine, l'osmium, le nitrogène, le chlore, en fournissent des exemples ; d'autres métaux en présentent également, tels que le cobalt, le nickel, le plomb, l'étain, le palladium, l'iridium et le platine, bien que l'oxyde supérieur manque, et que pour les quatre derniers cette combinaison intermédiaire est tantôt une base salifiable, tantôt un acide. Nous voyons que la nature se conforme en tout à des lois générales qui sont applicables à l'un des éléments aussi bien qu'à un autre : or, comme il ne serait pas exact de remplacer les formules $\ddot{Mn}$, $\ddot{Cr}$, $\ddot{Co}$, $\ddot{Ni}$, $\ddot{Pb}$, $\ddot{Pt}$, $\ddot{Sn}$, $''Fe$, par $\dddot{\cancel{Mn}}$, $\dddot{\cancel{Cr}}$, $\dddot{\cancel{Co}}$, $\dddot{\cancel{Ni}}$, $\dddot{\cancel{Pb}}$, $\dddot{\cancel{Pt}}$, $\dddot{\cancel{Sn}}$, $''''\cancel{Fe}$, il en résulte qu'il est plus exact d'exprimer la composition des combinaisons analogues, par exemple par $\ddot{N}$, $\ddot{Cl}$, $\ddot{Bi}$, $\ddot{Sb}$; de cette manière on rendrait l'analogie parfaite entre les séries des combinaisons de ces corps avec l'oxygène, pour les degrés d'oxydation connus jusqu'à présent, et celles des autres corps élémentaires. La série d'oxydation du nitrogène deviendrait d'après cela $\dddot{\cancel{N}}$, $\dot{N}$, $\dddot{\cancel{N}}$, $\ddot{N}$, $\dddot{\cancel{N}}$; nous trouvons, en effet que le sulfate d'oxyde nitrique de M. *H. Rose* est composé de $\dot{N}\,\dddot{S}$, et que par conséquent l'atome de l'oxyde nitrique n'est point $\dddot{\cancel{N}}$, mais $\dot{N}$. Voilà quelle serait la composition générale de ces oxydes à l'état isolé ; composition qui n'empêche point que les oxydes dont les éléments sont retenus avec une faible affinité puissent, en venant en contact avec d'autres corps, tels que de l'eau ou des bases, éprouver un changement de proportions dépendant de l'affinité du corps qu'ils rencontrent ; que $4\,\ddot{N}$, par exemple, en contact avec une petite quantité d'eau, donne naissance

Digitized by Google

à $\dot{H}\,\dddot{N} + \dot{H}\,\ddddot{N}$, de même que nous savons que cette combinaison, en présence d'une plus grande quantité d'eau, livre le premier terme à la dissolution, de telle façon que $3\,\dddot{N}$ donne lieu à $\dot{H}\,\ddddot{N}$ et à $4\,\dot{N}$. Il est impossible que l'expérimentation puisse nous faire connaître ce qui se passe réellement; mais la seconde manière d'envisager cette question est tout aussi probable que l'autre, et l'analogie qu'elle présente avec les séries de combinaison des autres corps élémentaires ferait plutôt pencher en sa faveur.

M. *Kœne* rend compte, dans le même Mémoire, d'expériences relatives à la réaction réciproque de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique, qui confirment pleinement ce que nous avait appris *Humphry Davy* longtemps auparavant, savoir, que l'acide nitreux et l'acide muriatique ne produisent pas d'eau régale, et que $\dddot{N}$ et $\ddddot{N}$ ont seuls cette propriété. Si l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont l'un et l'autre à l'état concentré, ils réagissent l'un sur l'autre à une température inférieure de plusieurs degrés au point de congélation; s'ils sont mélangés avec de l'eau, il leur faut plus ou moins de chaleur, selon le degré de dilution, et quand ils sont très dilués, l'addition d'un corps qui tend à se combiner avec le chlore devient nécessaire. Dans le Rapport précédent, page 38, j'ai rendu compte de l'observation de M. *Baudrimont*, que, dans cette réaction, il se forme une combinaison particulière qui distille à l'état de vapeur, et qu'on peut, à l'aide d'un froid artificiel, condenser sous la forme d'un liquide rouge-orange; la composition la plus simple qu'on puisse lui attribuer est $\dddot{N} + 2\ddot{Cl}$. Cette combinaison peut être un sesquiaci-chloride $= 2\dddot{N}\ddot{Cl}^5 + 3\ddddot{N}$. M. *Kœne* doute de l'existence de cette combinaison, et prétend qu'elle ne se forme pas si l'on emploie des acides purs.

SOUFRE. — FORMATION DE L'ACIDE SULFURIQUE. — M. *Péligot* (1) a exposé une théorie sur la formation de l'acide sulfurique qu'il envisage comme nouvelle. Lorsque *H. Davy* découvrit, en 1812, la combinaison cristallisée d'acide sulfurique et d'acide nitreux, il en conclut que sa formation était une condition nécessaire à la production de l'acide sulfurique, et que lorsque le gaz oxyde nitrique et l'acide sulfureux se trouvent en présence d'air humide, ils donnent naissance à cette combinaison, qui est décomposée par l'eau de la chambre de plomb en acide sulfurique, acide nitrique et oxyde nitrique. J'ai montré plus tard, dans mon *Traité de chimie*, que la formation de cette combinaison n'exerce aucune influence particulière, et que l'air saturé d'humidité des chambres

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 263.

Digitized by Google

de plomb convertit le gaz oxyde nitrique en gaz acide nitreux, qui, en présence d'une quantité suffisante d'acide sulfureux, donne naissance à du gaz oxyde nitrique et à de l'acide sulfurique hydraté.

La nouvelle théorie de M. *Péligot* consiste à admettre que l'oxyde nitrique produit $\dddot{\cancel{N}}$ et non de l'acide nitreux; mais il n'a point cité d'expériences qui viennent à l'appui du petit changement qu'il introduit à la théorie. Il est vrai que la combinaison $\dddot{\cancel{N}}$ se forme quand l'oxyde nitrique est en contact avec de l'air, lorsque celui-ci est sec et que l'oxygène est en quantité suffisante; mais quand l'oxygène n'est pas suffisant, il se forme $\dddot{\cancel{N}}$ ou bien un mélange de $\dddot{\cancel{N}}$ avec $\dddot{\cancel{N}}$. M. *Péligot* semble avoir oublié cette foule d'expériences plus anciennes dans lesquelles on se servait d'oxyde nitrique comme réactif eudiométrique, moyen complétement abandonné, parce que, lorsque l'oxyde nitrique était en excès, il se formait $\dddot{\cancel{N}}$; que, lorsque l'air était en excès, il se formait $\dddot{\cancel{N}}$, et qu'entre deux il se formait un mélange de tous les deux, facile à reconnaître d'après la dimension du volume du mélange d'air. Si l'on introduit de l'eau et que l'air s'en sature, l'affinité de l'eau agit et décompose $\dddot{\cancel{N}}$, ainsi que nous le savons. Dans le Mémoire de M. *Péligot* nous ne trouvons aucune expérience qui nous autorise à conclure que c'est $\dddot{\cancel{N}}$ qui se forme et non $\dddot{\cancel{N}} + \dot{\cancel{H}}$; de sorte que cette nouvelle théorie se réduit à dire que puisque $\dddot{\cancel{N}}$ se forme en présence de $\dot{\cancel{N}}$ et d'un excès d'air sec, il doit aussi se former avec ou sans excès d'oxygène et dans de l'air au maximum d'humidité. Les expériences qu'il a décrites montrent seulement que l'acide sulfureux réduit tous les degrés d'oxydation supérieurs du nitrogène à l'état d'oxyde nitrique, en se convertissant en acide sulfurique. Sa nouvelle théorie ne semble donc pas exacte.

Densité de la vapeur de l'acide sulfurique hydraté. — M. *Bineau* (1) a déterminé la densité de la vapeur de l'acide sulfurique hydraté, et l'a trouvée comprise entre 2,15 et 2,16. La densité de la vapeur de l'acide sulfurique anhydre est 2,7694; cette vapeur est formée de 1/2 volume de vapeur de soufre et de 1 1/2 volume de gaz oxygène; l'acide sulfurique hydraté est formé de 2 volumes de cette vapeur combinés avec 2 volumes de vapeur d'eau, et ces 4 volumes sont condensés en 3 volumes dans l'acide sulfurique hydraté, car

2 vol. d'acide sulfurique.	5,5388	
2 vol. de vapeur d'eau (2). . . .	1,2470	
	6,7858	
	3	= 2,2619

(1) Comptes-Rendus, XIX, 771.
(2) Détermination de M. Gay-Lussac.

Digitized by Google

L'eau a donc été réduite par la condensation à la moitié de son volume. (Voyez plus bas l'article *Acide formique* et *Acide acétique*.)

PHOSPHORE RENFERMANT DE L'ARSENIC. — M. *Dupasquier* (1) a attiré l'attention sur l'arsenic qu'on rencontre souvent dans le phosphore, et qui provient de l'acide sulfurique impur qu'on a employé dans sa préparation pour décomposer les os calcinés. Le phosphore qui contient de l'arsenic est coloré en jaune ou en brun, suivant la quantité d'arsenic, et est une dissolution de phosphure d'arsenic dans du phosphore pur. Quand il a été longtemps exposé sous l'eau, il se recouvre d'une pellicule qui n'est pas blanche, mais brune, parce que le phosphure d'arsenic reste à la surface lorsque cette dernière a perdu du phosphore en vertu de l'oxydation qui se fait aux dépens de l'air contenu dans l'eau. L'éther dissout le phosphore de cette pellicule et laisse le phosphure d'arsenic insoluble. On peut s'assurer de la présence de l'arsenic dans le phosphore en oxydant ce dernier à l'état d'acide phosphorique et traitant la dissolution d'acide phosphorique par l'hydrogène sulfuré, qui précipite l'arsenic.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ. — M. *Paul Thénard* (2), fils de l'illustre chimiste de ce nom, a fait des recherches intéressantes sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène. Il a trouvé que si dans la préparation de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, au moyen du phosphure calcique et de l'eau, l'on fait passer le gaz dans un tube qu'on refroidit à — 15° ou — 20°, il y dépose un liquide incolore, et que le gaz qui traverse le tube sans se condenser est dépourvu de la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

Ce liquide est $\cancel{P}H^2$; il est incolore, fluide et limpide à — 10°, très volatil, et s'évapore à une température supérieure en s'enflammant au contact de l'air et brûlant avec la flamme ordinaire du phosphore. Si on le fait évaporer dans des gaz inflammables, par exemple dans l'hydrogène phosphoré qui ne s'enflamme pas spontanément ou dans de l'hydrogène, ils acquièrent la propriété de s'enflammer spontanément. Quand on l'expose aux rayons directs du soleil, il se décompose en dégageant de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, et laissant un résidu solide et pulvérulent d'hydrure phosphoreux. Le premier est $\cancel{P}H^3$, et le second, d'après les expériences de M. *Thénard*, qui n'ont pas encore été décrites, est $\cancel{P}^2\cancel{H}$. On sait que M. *Leverrier* avait trouvé que l'hydrure phosphoreux devait être représenté par $\cancel{P}\cancel{H}$. Comme l'on a déduit la composition de la combinaison liquide, des proportions relatives d'hydrogène phosphoré solide et gazeux qui s'obtiennent de cette manière, il

(1) Journal de Pharm. et de Chim., VI, 181.

(2) L'Institut, n° 537, p. 122. Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 79, et Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 174.

Digitized by Google

serait important de connaître avec certitude les bases qui ont déterminé à admettre que la combinaison solide est P^2H. 5 équivalents de PH^2 produisent par leur décomposition 1 équivalent de P^2H et 3 équivalents de PH^3. L'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique, le chlorure phosphoreux et plusieurs autres corps donnent lieu à la même décomposition. Même l'eau le décompose de la même manière; mais la décomposition n'est pas complète, et une partie de PH^2 s'évapore dans le gaz et le rend spontanément inflammable.

M. *Thénard* déclare en conséquence que l'inflammabilité spontanée de l'hydrogène phosphoré est due à PH^2 qui s'y est évaporé, circonstance qui est mise presque hors de doute par la condensation de PH^2 sous l'influence d'un refroidissement considérable et par la perte de la propriété de s'enflammer spontanément qu'éprouve le gaz soumis à ce traitement.

Lorsque le gaz spontanément inflammable perd cette propriété par l'exposition aux rayons solaires et dépose une couche jaune sur les parois intérieures du vase, cela vient de ce que PH^2 a été décomposé en PH^3 et P^2H qui a donné lieu au dépôt jaune. On a tout lieu de croire que ce raisonnement est exact : cependant il n'en résulte pas que la propriété de l'hydrogène phosphoré de s'enflammer spontanément soit due exclusivement à ce mélange. M. *Thénard* n'a point montré que le gaz spontanément inflammable qu'on obtient, mélangé avec de l'hydrogène, quand on traite du phosphore par une dissolution aqueuse d'hydrate potassique, dépose également la combinaison liquide. Ses expériences n'ont trait qu'au produit de l'eau sur le phosphure calcique. J'ai montré que le phosphore se présente dans les combinaisons qu'il forme avec le soufre dans deux modifications qui possèdent la même composition, dont l'une s'oxyde rapidement à l'air et s'enflamme facilement en vertu de la chaleur qui en résulte, tandis que l'on peut conserver l'autre pendant des mois et des années sans qu'elle s'oxyde. Cette différence d'état allotropique du phosphore doit certainement se retrouver dans d'autres combinaisons, et en particulier dans les combinaisons avec l'hydrogène. Il est même possible qu'on découvre plus tard une combinaison de la forme de PH^2 qui ne soit pas spontanément inflammable. M. *H. Rose* a montré que certains chlorures métalliques absorbent PH^3, qu'il soit spontanément inflammable ou non, et que, lorsqu'on le chasse de ces combinaisons au moyen de l'eau, le gaz qui s'en dégage n'est jamais spontanément inflammable, quand même le gaz qui avait été absorbé l'était auparavant; tandis que lorsqu'on le chasse par l'ammoniaque, le gaz qui s'échappe s'enflamme spontanément, même lorsqu'il n'était pas spontanément inflammable avant l'absorption. M. *Thénard* explique ce fait en disant que l'ammoniaque produit par sa combinaison avec le chlorure une température assez élevée pour enflammer le gaz qui n'est pas spontanément inflammable. Cette

Digitized by Google

explication vaudrait la peine d'examiner si elle est exacte, et nous devons espérer que le chimiste distingué qui en est l'auteur s'en assurera. Cette remarque n'est pas sans importance; car, si ce que M. *Thénard* avance relativement à l'influence de l'ammoniaque se confirme, il est évident qu'il existe un hydrogène phosphoré spontanément inflammable qui ne doit pas cette propriété à un mélange de PH^2.

Nous reviendrons sur cette combinaison à l'occasion du phosphure calcique.

NITRURE DE PHOSPHORE. — M. *Balmain* (1) a indiqué la méthode suivante pour se procurer facilement du nitrure de phosphore. On chauffe légèrement de l'amidure de chlorure mercurique dans un ballon, et l'on ajoute du phosphore par petites portions tant qu'on aperçoit une réaction. L'on agite la masse de temps en temps, et à la fin l'on chauffe de manière que le fond du ballon devienne rouge obscur. Le sel ammoniac, l'excès de phosphore et le mercure se volatilisent, et le nitrure de phosphore reste dans le ballon.

CHLORE. — M. *Draper* (2) a communiqué une description plus étendue des expériences qui l'ont conduit à admettre que le chlore gazeux éprouve une modification permanente sous l'influence des rayons solaires (voyez Rapport 1844, 31). Il a préparé du chlore gazeux, à la lumière artificielle, dans deux tubes semblables, sur une dissolution saturée de sel marin; il a placé l'un d'eux dans l'obscurité, et l'autre, pendant quelques minutes, au soleil. Après avoir mélangé les deux gaz avec de l'hydrogène, le liquide ne montait, dans l'obscurité, ni dans l'un ni dans l'autre; mais en plaçant les tubes l'un à côté de l'autre sur une fenêtre exposée au nord, où le jour était faible, le gaz s'est condensé bientôt après dans le tube qui avait été placé au soleil; tandis que dans l'autre, on apercevait à peine une diminution de volume au bout de plusieurs heures. M. *Draper* explique ce phénomène en admettant qu'une partie de la matière lumineuse se combine avec le chlore et devient latente; il désigne le chlore dans cet état par tithonized chlorine. La portion qui s'est combinée avec le chlore n'est cependant point suffisante pour déterminer une combinaison dans l'obscurité; il faut le concours de nouvelle lumière, mais faible il est vrai. Quand on expose un mélange de chlore et d'hydrogène à la lumière diffuse, il se passe toujours un certain temps avant que le liquide salé monte dans le tube. C'est pendant cet espace de temps que le chlore est tithonisé; ensuite le liquide monte lentemement d'abord, puis de quantités égales pour des temps égaux. Un semblable mélange, qui, dans un tube gradué, avait exigé une exposition de 10 minutes à la

(1) Phil. Mag. XXIV, 192.
(2) Phil. Mag., XXV, 1.

Digitized by Google

lumière diffuse pour commencer à diminuer de volume, a été ensuite placé dans l'obscurité, à la lumière d'une lampe, où il a exigé 480 secondes pour que le liquide s'élevât d'un degré; pour le second degré, il a fallu 165 secondes; pour le troisième, 130; pour le quatrième, 95; et ensuite pour tous les autres degrés, le même nombre de secondes, savoir, 93.

La propriété qu'acquiert le chlore sous l'influence des rayons solaires y persiste, selon lui, même au bout d'une semaine, pendant laquelle il a été exposé dans l'obscurité. Il est si bien convaincu que le chlore absorbe et conserve de la matière lumineuse, qu'il essaie de le prouver de la manière suivante. Il prend deux éprouvettes de diamètres inégaux, place la plus petite dans la plus grande, les remplit d'eau salée, les renverse dans une cuve et y introduit, dans l'obscurité, du chlore, puis de l'hydrogène. En les plaçant ensuite à la lumière diffuse, le liquide monte plus rapidement dans l'éprouvette extérieure que dans l'éprouvette intérieure, parce que, dit-il, le chlore de l'éprouvette extérieure retient une partie de la lumière qui est nécessaire pour tithoniser le chlore dans l'éprouvette intérieure.

C'est constamment la lumière bleu foncé qui produit les effets de ce genre les plus prononcés. M. Draper range les différents rayons du spectre, en se fondant sur ses expériences, dans l'ordre suivant :

Rouge extrême. . . .	0	Indigo.	66,6
Orange extrême. . . .	1,0	Limite du violet. . . .	50,0
Vert extrême. . . .	1,9	Violet.	44,4
Limite du vert au bleu.	25,0	Violet plus éloigné. . .	20,0
Bleu.	42,9	Violet extrême. . . .	18,1

Il a converti le phosphore à l'état de la modification allotropique rouge et sublimable sous forme de cristaux, en l'exposant au soleil; il prétend qu'il est dans un état analogue à celui du chlore, et il l'appelle tithonized phosphorus.

Nouvelle combinaison de soufre avec le chlore et l'oxygène. — Nous connaissons, comme l'on sait, deux combinaisons de chloride sulfurique avec l'acide sulfurique, savoir : l'aci-chloride $S\,Cl^3 + \dddot{S}$ et le quinquaci-chloride $S\,Cl^3 + 5\,\dddot{S}$. M. *Millon* (1) en a découvert une nouvelle qui n'est cependant point comprise entre ces deux, mais qui est formée de 1 at. d'acide sulfurique et de 1 at. de surchlorure sulfurique = $S\,Cl^2 + \dddot{S}$, *aci-chlorure sulfurique.* Il est difficile d'obtenir cette combinaison à l'état de pureté. Elle se forme quand on traite par du chlore gazeux au maximum d'humidité du chlorure de soufre préalablement

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 413.

Digitized by Google

saturé de chlore autant que faire se peut ; le nouvel aci-chlorure se dépose pendant cette opération en cristaux incolores. Dans ce but on remplit un flacon de 4 à 5 litres de capacité avec du chlore qui a traversé de l'eau, on ajoute 20 à 30 grammes de chlorure de soufre, 2 à 3 grammes d'eau, on ferme le flacon, on l'agite bien, et on l'abandonne pendant 4 à 5 heures dans un mélange de sel marin et de neige. Le chlore se convertit en gaz acide chlorhydrique, qu'on chasse au moyen d'un courant d'air sec ; on remplit de nouveau le flacon de chlore humide, on agite et refroidit, et l'on répète cette opération tant que le chlorure de soufre se convertit en une masse de cristaux, qui toutefois est encore pénétrée de chlorure de soufre. Il se trouve au-dessous de cette masse un liquide plus pesant et jaunâtre, sur lequel on n'a point eu de détails. Pour purifier la combinaison cristallisée, on fait passer dans le flacon pendant 10 à 12 heures un courant de chlore desséché sur l'acide sulfurique, et pendant ce temps on approche en dehors du flacon des charbons rouges, pour chasser les cristaux de la place chaude dans les endroits plus froids, afin que pendant le passage à l'état gazeux l'action du chlore soit aussi complète que possible et pour enlever l'excès de chlorure de soufre, ce qui n'a pas pu se faire à moins de 1 à 2 p. 100 près. Cette combinaison cristallise soit en aiguilles déliées, soit en larges lames rhomboïdales. Le contact de l'eau les décompose sur-le-champ avec une faible explosion, de sorte qu'il n'a pas été possible de les analyser de cette manière. Si on les introduit dans un tube de verre bien sec, fermé à un bout, et qu'on ferme ensuite l'autre bout à la lampe, qu'on les abandonne à elles-mêmes, elles fondent au bout de deux à trois mois et se réduisent en bouillie ; au bout de huit mois, elles sont entièrement converties en un liquide limpide qui est d'autant moins coloré que le chlorure de soufre avait été plus complétemant enlevé, et qui, dans le cas contraire, est jaunâtre. Ce liquide paraît être simplement une modification isomérique, car il ne s'en sépare aucun gaz ni corps solide. Il reste liquide à —18°, descend au fond de l'eau comme une huile, et s'y décompose peu à peu en produisant de l'acide sulfurique, de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique : 1 at. de chacun des deux premiers et 2 équivalents du dernier. Pour le soumettre à l'analyse on l'a décomposé par l'acide nitrique.

Eau de chlore. — MM. *Riegel* (1) et *Walz* ont examiné la solubilité du chlore dans l'eau à des températures différentes et sont arrivés à des résultats qui coïncident, entre les limites ordinaires des erreurs d'observations, avec ceux de M. *Pelouze* dont il a été question dans le Rapport 1843, page 34. Je vais exposer ici les résultats des uns et des autres, après les avoir ramenés à une forme comparable, le volume de l'eau étant égal à 1.

(1) Jahrb. für pr. Pharmacie, IX, 154.

Digitized by Google

	M. *Pelouze.*		MM. *Riegel* et *Walz.*	
0° température.	1,75	à 1,80	1,50	à 1,60
+ 5° —	—	—	2,05	2,10
8° —	—	—	2,50	2,60
9° —	2,70	2,75	2,65	2,70
10° —	2,70	2,75	2,90	3,00
12° —	2,50	2,60	2,65	2,75
14° —	2,50	2,60	2,60	2,65
16° —	2,45	2,50	2,35	2,40
30° —	2,00	2,10	1,80	1,85

Ils recommandent pour les emplois pharmaceutiques de saturer l'eau à +12° et de la conserver dans une enceinte qui se maintienne à cette température. Un bouchon de liége leur semble aussi convenable qu'un bouchon de verre (cependant le premier blanchit). Ils considèrent l'indigo comme le réactif le plus commode pour connaître la quantité de chlore contenue dans l'eau et un excès de mercure pesé comme le moyen le plus sûr ; on agite le mercure avec l'eau de chlore jusqu'à ce que l'odeur ait complétement disparu, et l'augmentation de poids fait connaître celui du chlore. Si la liqueur filtrée donne un précipité avec le nitrate argentique, c'est une preuve qu'une partie du chlore s'est oxydée et qu'il s'est formé de l'acide chlorhydrique par la décomposition de l'eau. Le poids du chlorure argentique indique combien d'eau a été décomposée. La partie oxydée peut avoir été de l'acide chloreux ; car, d'après leurs expériences, l'acide chloreux, froid et dilué, se conserve en présence de l'acide chlorhydrique.

IODE, NOUVEL OXYDE. — Jusqu'à présent la série d'oxydation de l'iode présentait plusieurs lacunes. Nous avions bien eu quelque idée de degrés d'oxydation inférieurs à l'acide, mais on n'a jamais pu les préparer d'une manière satisfaisante. M. *Millon* (1) a enfin réussi à produire l'oxyde iodique à l'état isolé, et de plus une combinaison qui contient évidemment un degré d'oxydation encore inférieur.

Il a examiné la réaction de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique sur l'iode et sur l'acide iodique et est arrivé ainsi à ces nouvelles combinaisons. Je vais en rendre compte en suivant l'ordre de ses expériences.

L'acide nitrique combiné avec 4 atomes d'eau n'exerce pas d'action sur l'iode. Avec 3 et avec 2 at. d'eau, il oxyde l'iode à l'aide de la chaleur et donne naissance à de l'acide iodique, qui cristallise en petit mamelons formés de $3\,\dddot{I} + \dot{H}$.

Quand l'acide contient moins de 2 at. d'eau, il attaque l'iode à froid, pourvu qu'il soit très divisé, tel qu'on l'obtient en précipitant l'iodure

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 330, 336 et 353.

Digitized by Google

potassique par du chlorure iodique. On broie l'iode, bien privé d'eau, dans un mortier avec 10 fois son poids environ d'acide nitrique concentré. Au bout de peu de temps l'iode change d'aspect et se convertit en une poudre jaune. Quand l'acide s'est clarifié, on le décante et on le remplace par une quantité égale de nouvel acide, on broie, et après quelque temps on décante de nouveau l'acide clair; cet acide contient en dissolution une quantité notable d'acide iodique. La poudre jaune est du nitrate d'oxyde iodique.

Pour le séparer de l'acide libre, on l'introduit dans un entonnoir dont on a bouché le tube au moyen d'asbeste et on le laisse égoutter : c'est la seule purification qu'on puisse lui faire subir; le sel se décompose par tout autre traitement. Sous l'influence de la chaleur et de l'eau il se scinde en acide nitrique, acide iodique et iode; l'acide nitrique convertit l'oxyde iodique que ce sel renferme, même à froid, en acide iodique, si l'acide réagit pendant quelques heures.

On retire ensuite la masse de l'entonnoir, on l'étend sur une brique sèche, et on l'expose à l'air tant qu'elle répand des vapeurs d'acide nitrique. Quand elle a cessé de fumer, on la place dans un exsiccateur sur de l'hydrate calcique sec et on l'y laisse jusqu'à ce qu'elle ne change plus d'aspect. L'eau qui a été absorbée pendant l'exposition à l'air sépare pendant cette opération l'oxyde iodique de l'acide qui s'évapore et est absorbé par la chaux. On peut maintenant le laver sur un filtre avec de l'eau d'abord, pour enlever l'acide, puis avec de l'alcool pour entraîner l'iode libre; enfin, on le sèche sur l'acide sulfurique.

De cette manière on n'obtient cependant qu'une quantité d'oxyde iodique égale à 1/10 du poids de l'iode employé; tout le reste se convertit en acide iodique et se dissout dans l'acide nitrique.

Le traitement de l'acide iodique par l'acide sulfurique donne un produit plus considérable. L'étude de la réaction de l'acide sulfurique sur l'acide iodique est importante à cause des différentes opinions qui ont été émises à cet égard. M. *Gay-Lussac* n'a pas trouvé de combinaison entre ces acides. *Humphry Davy* a découvert et décrit une combinaison que *Sérullas* n'a pas réussi à obtenir. Depuis lors, plusieurs chimistes ont envisagé la découverte de *Davy* comme une erreur. M. *Millon* vient de prouver qu'il n'en est pas ainsi, et a préparé plusieurs combinaisons.

L'acide iodique se dissout dans l'acide sulfurique concentré et bouillant; et si l'on refroidit rapidement, de manière à éviter que l'acide iodique se décompose, on obtient des combinaisons de ces deux acides. Si l'on continue à chauffer, il se dégage de l'oxygène, et l'on obtient des combinaisons d'acide sulfurique, d'acide iodique et d'oxyde iodique. A une température encore plus élevée, elles se détruisent, il se dégage de l'iode et d'autres nouvelles combinaisons se forment.

Digitized by Google

On chauffe dans un creuset de platine 150 p. d'acide sulfurique concentré presque jusqu'au point d'ébullition, et l'on introduit petit à petit 30 p. d'acide iodique très divisé, en agitant continuellement. Il ne s'en dissout pas davantage. Quand l'acide iodique est dissous, on retire le creuset du feu, et on le laisse en repos pendant une heure. Si pendant ce temps il se dépose une poudre jaune, ce qui arrive quand la chaleur a été trop forte, on décante l'acide et on le place sous une cloche qui ferme hermétiquement. Pendant cinq à six heures, il se dépose un corps blanc pulvérulent; quand le dépôt cesse d'augmenter, on décante l'acide, et l'on étend la poudre sur une brique sèche, qu'on place dans un exsiccateur sous une cloche aussi petite et avec une surface d'acide sulfurique aussi grande que possible. Ce corps pulvérulent est décomposé par l'eau, qui dissout et sépare l'acide sulfurique et l'acide iodique; il est formé de $\dddot{\dot{I}} + 3\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Au bout de quelques jours, l'acide sulfurique commence à déposer une autre combinaison; il paraît qu'il s'en forme plusieurs successivement, qui contiennent toujours moins d'acide sulfurique relativement à l'acide iodique (il est probable que leur formation est due à ce que l'acide sulfurique absorbe continuellement de l'humidité).

Une dissolution d'acide iodique dans $\dddot{\dot{H}}^3\dddot{S}$ chaud dépose la combinaison en question $\dddot{\dot{I}}\ \dddot{S}^3$, mais elle renferme 10 atomes d'eau $= \dot{H}\ \dddot{\dot{I}} + 3\dot{H}^3\ \dddot{S}$.

Si l'on dissout de l'acide iodique dans de l'acide sulfurique presque bouillant, et si l'on continue à chauffer jusqu'à ce que quelques bulles d'oxygène se dégagent, l'on obtient, par le refroidissement du liquide, des lames jaune-soufre en abondance, qu'on peut séparer de l'acide par la décantation, et qu'on sèche, comme il a été dit plus haut, sur une brique. Ces lames sont composées de 1 atome d'acide sulfurique, 4 atomes d'acide iodique, 1 équivalent d'oxyde iodique et 1 atome d'eau. M. *Millon* s'est engagé dans quelques considérations sur la manière dont il faut envisager cette combinaison, et a été conduit à la conclusion générale qu'elle présente un genre de combinaison particulier qui est propre aux oxydes électro-négatifs. Sans vouloir contredire cette assertion, j'essaierai cependant de montrer qu'il existe une manière assez simple de l'envisager, et qui est conforme à d'autres combinaisons formées d'acides et de bases, si l'on divise l'équivalent de l'oxyde iodique $\dddot{\dot{I}}$ en 2 atomes, conformément à ce qui a été dit à l'égard de l'acide hyponitrique. La formule de cette combinaison deviendrait, d'après cela, $\dddot{\dot{I}}\ \dddot{S} + \dddot{\dot{I}}\ \dddot{\dot{I}}^3 + \dot{H}$.

Si on laisse durer le dégagement d'oxygène pendant quelques minutes, après la dissolution de l'acide iodique, la liqueur devient jaune et dépose pendant le refroidissement des cristaux jaunes, dont la couleur est plus

Digitized by Google

foncée que les lames sus-mentionnées. Ces cristaux renferment 1 at. d'acide iodique de moins que les précédents, $\ddot{I}\,\dddot{S} + \ddot{I}\,\dddot{I}^{4} + \dot{H}$.

L'eau et l'alcool décomposent ces deux sels en acide sulfurique, acide iodique et iode régénéré. Ils sont très solubles dans l'acide sulfurique chaud, insolubles à froid, et se déposent tout de suite par le refroidissement.

Si l'on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il se dégage de l'iode avec l'oxygène, il se forme d'autres combinaisons du même genre, qui sont également jaunes, mais qui sont souvent mélangées ensemble. M. *Millon* a en particulier déterminé la composition de deux de ces dernières. L'une d'elles formait des mamelons jaunes, composés de $2\,\ddot{I}\,\dddot{S} + \dot{H}$. L'autre se présentait en croûtes cristallines orange, qui ne se déposaient qu'au bout d'un jour. Il en exprime la composition par $I^{5}\,O^{19} + 10\,\dddot{S} + \dot{H}$. Nous aurons l'occasion d'en reparler plus bas.

Puisque la décomposition de l'acide iodique sous l'influence de la chaleur et de l'acide sulfurique donnait naissance à des degrés d'oxydation inférieurs de l'acide iodique, il aurait été intéressant d'essayer à cette occasion si des additions différentes d'iode à la dissolution d'acide iodique dans l'acide sulfurique, et à une température moins élevée, n'auraient pas donné lieu à des combinaisons d'acide sulfurique avec des degrés d'oxydation de l'iode inférieurs encore à ceux dont il a été question.

M. *Millon* désigne ces deux nouveaux degrés d'oxydation de l'iode qu'il a découverts, par *acide hypo-iodique* $= \dddot{I}$ et *acide sous-hypo-iodique* (1), $= I^{5}\,O^{19}$. Il leur a donné des noms d'acide, bien qu'ils se présentent ici comme des bases faibles, et que, ainsi que nous le verrons, ils ne possèdent pas la propriété de se combiner avec les alcalis. Le premier a été choisi par analogie avec la désignation de $\dddot{N}$, acide hyponitrique ; mais c'est une erreur de dire que c'est un acide. Puisque la combinaison de chlore correspondante a été désignée par oxyde chlorique, il faut appeler celle-ci oxyde iodique. Quant à la seconde combinaison, il n'est pas aisé de comprendre comment on a pu l'envisager comme un degré d'oxydation particulier. L'on devrait au moins, dans des cas semblables, passer en revue, par exemple, les combinaisons de tous les oxydes et oxydules métalliques, ce qu'on ne fait point à ce qu'il paraît. Il est évident que ce corps est composé de deux oxydes, dont l'un est $\dddot{I}$, bien qu'il n'ait pas encore été isolé, et dont l'autre est un oxyde supérieur. On pourrait le représenter par $\dddot{I} + 4\,\dddot{I}$ ou par $\dddot{I}^{4}\,\dddot{I}$. M. *Millon* a proposé cette der-

(1) On peut difficilement approuver la réunion de *sous* et de *hypo*, deux mots tirés de langues différentes, pour peu qu'on attache quelque valeur à ce que notre nomenclature repose sur des principes exacts.

Digitized by Google

nière forme par comparaison; mais elle est peu probable, car ce corps forme avec l'acide sulfurique un sel qui peut être représenté par $\dddot{4}\,\dddot{I}\,\dot{S}^2 + \dddot{I}\,\dot{S}^2 + \dot{H}$; il a aussi comparé à cette occasion $2\,\dddot{I}$ avec $\dddot{I} + \dddot{I}$. Nous désignerons ici cette combinaison par le nom général de : *Double oxyde iodique.*

Voici comment M. *Millon* le prépare. L'on se procure, comme il a été dit plus haut, une dissolution chaude de 30 p. d'acide iodique dans 150 p. d'acide sulfurique concentré; on la chauffe tant qu'elle dégage de l'oxygène pur et jusqu'à ce que l'iode s'échappe avec l'oxygène; la dissolution prend alors une couleur vert foncé. On laisse ensuite refroidir le creuset sous une cloche qui repose hermétiquement sur son plateau. Au bout de trois jours, il se forme des croûtes cristallines jaunes, qui sont la combinaison du double oxyde avec l'acide sulfurique; on les retire et on fait égoutter l'acide sulfurique sur une brique, que l'on recouvre d'une cloche, jusqu'à ce que la brique ait absorbé autant d'acide liquide que possible, ce qui exige deux à trois jours. L'on expose ensuite les croûtes cristallines à l'air, dont elles absorbent l'humidité, qui en sépare l'acide sulfurique. Cela posé, on les réduit en poudre fine; on lave cette dernière, d'abord avec de l'eau, puis avec de l'alcool, et on la fait sécher ensuite sur de l'acide sulfurique.

Après cette opération, le double oxyde se présente sous forme d'une poudre jaune d'ocre, qui retient encore environ 1 p. 100 d'acide sulfurique, dont on ne peut pas la séparer de cette manière. L'air et la lumière ne l'altèrent pas. L'eau froide le décompose à la longue en acide iodique et iode. Une dissolution aqueuse de potasse caustique le décompose immédiatement en iodate potassique et un peu d'iodure potassique; si, au contraire, on l'arrose avec une dissolution alcoolique de potasse, il se combine avec une partie de l'alcali, qui prend une couleur violacée. On peut le séparer de la combinaison potassique au moyen d'oxacides, et l'obtenir ainsi exempt d'acide sulfurique; l'on éprouve toutefois une grande perte de double oxyde, qui donne lieu à de l'iodate et à de l'iodure potassique.

L'*oxyde iodique* peut s'obtenir pur, comme nous l'avons vu précédemment, au moyen de l'iode et de l'acide nitrique, mais avec une perte considérable. En se servant du double oxyde pour le préparer, on l'obtient souillé d'un peu d'acide sulfurique. Dans ce but, on l'introduit dans un tube fermé à un des bouts, qu'on plonge dans un bain chauffé à 130 ou 150°, mais pas au-delà. L'opération dure une couple d'heures, pendant lesquelles il se sublime une quantité d'iode qui, d'après les expériences de M. *Millon*, est exactement égale à celle qui est nécessaire pour convertir le premier terme de $\dddot{I} + 4\,\dddot{I}$ en $\dddot{I}$, c'est-à-dire que de $4\dddot{I}$ $\dddot{I}^4$ il se dégage 1 équivalent d'iode. Quand le sublimé d'iode n'augmente plus, on

Digitized by Google

retire le résidu du tube, on le lave avec de l'eau et de l'alcool, et on le sèche.

L'oxyde qu'on obtient par ce procédé est une poudre plus ou moins jaune; celle qu'on obtient au moyen de l'acide nitrique est plus foncée que le soufre. Exposé aux rayons solaires, il ne s'altère pas ou presque pas. L'air ni l'humidité qu'il contient ne le modifient; il n'est nullement hygrométrique (je possède depuis un an et demi de l'oxyde iodique que M. *Millon* a eu la bonté de m'envoyer, et qui s'est conservé sans altération). Entre 170 et 180°, il se décompose en iode et acide iodique. L'eau froide ne le dissout ni ne l'altère; mais l'eau bouillante le décompose assez rapidement en acide iodique et iode. L'alcool ne l'altère pas et ne le dissout pas non plus. L'acide sulfurique froid ne le dissout pas; mais à chaud il le dissout, et dépose par le refroidissement du sulfate iodique cristallisé $\dddot{\dddot{I}}\,\dddot{\dddot{S}}^2 + \dot{H}$. L'acide nitrique ne le dissout pas à froid; à l'aide de la chaleur, il le décompose comme l'eau bouillante. L'acide chlorhydrique donne lieu à du chlorure iodique et à du chlore. Une dissolution aqueuse de potasse produit immédiatement de l'iodure et de l'iodate potassique, tandis qu'une dissolution de potasse dans de l'alcool très concentré donne naissance à une combinaison avec un peu de potasse, qui est rouge brique, mais qui ne tarde pas à se décomposer si l'on n'a pas le soin de décanter tout de suite la dissolution, d'exprimer la combinaison potassique et de la sécher sur de l'acide sulfurique. Quand on la laisse dans la dissolution, elle devient très vite jaune, et est dès lors la combinaison sus-mentionnée avec le double oxyde, dont on peut séparer ce dernier par un acide.

On a déterminé l'oxygène de ces combinaisons en faisant passer une quantité pesée de la combinaison sur de la chaux anhydre pesée préalablement et chauffée fortement; l'iode restait en combinaison avec la chaux ainsi que l'acide sulfurique. Pour analyser les sulfates iodiques, on recueillait l'eau dans de l'acide sulfurique pesé, et la perte, due au gaz qui s'échappait, était l'oxygène, dont le poids s'accordait aussi bien avec le volume de gaz recueilli qu'on peut l'exiger d'expériences de cette nature.

L'analyse de l'oxyde iodique préparé par l'acide nitrique a donné les résultats suivants :

1.187 gr. d'oxyde	ont perdu	0,233 gr. d'oxygène		= 20,48 p. 100
0,847	—	0,171	—	= 20,07 p. 100

D'après le calcul, la perte doit être de 20,18 p. 100. L'analyse est donc suffisamment exacte; mais, comme l'iode perd son oxygène et se combine à une haute température avec la chaux, chaque équivalent d'iode chasse un atome d'oxygène de la chaux. Le Mémoire n'ajoute, à cet égard, rien qui permette d'entrevoir si cette soustraction a été faite. Cependant l'on ne peut pas supposer qu'un chimiste aussi distingué que

Digitized by Google

M. *Millon* ait oublié de tenir compte de cet oxygène. Dans ce cas, il aurait fallu faire observer que cette correction a été faite; car, dans le cas contraire, l'oxyde iodique serait $\dddot{I}$ et le double oxyde $\ddot{I} + 4\,\dddot{I}$.

Acide iodique employé comme corps oxydant. — M. *Millon* (1) a aussi étudié les réactions de l'acide iodique, employé comme corps oxydant; l'acide iodique agit puissamment à cet égard sur les composés organiques. Ses expériences n'ont été décrites qu'en termes assez généraux; mais elles ont une haute importance scientifique. Il a commencé cette étude par l'exemple le plus simple possible, savoir : la conversion de l'acide oxalique en acide carbonique, et l'a examinée dans une foule de circonstances différentes. L'acide oxalique se convertit en entier en acide carbonique, et l'acide iodique est réduit à l'état d'iode. Lorsque la quantité d'acide iodique est suffisante pour la décomposition de l'acide oxalique, un excès d'acide iodique ne tend pas à accélérer l'opération. La quantité d'eau ne paraît pas non plus exercer une influence notable; mais la température, au contraire, y est pour beaucoup. Entre 18° et 22°, il ne se précipite de l'iode qu'au bout de 3 à 4 heures, et l'acide oxalique n'est détruit qu'au bout de 5 à 6 jours. A 10°, l'on n'aperçoit aucune réaction au bout de 24 heures. A 60°, l'acide oxalique est détruit dans quelques minutes.

La lumière exerce aussi une influence immédiate. Un mélange qui ne produit à 10° aucune réaction, dégage de l'acide carbonique dès qu'on l'expose au soleil et avant qu'on puisse apprécier un changement de température. La décomposition s'opère aussi rapidement qu'à 25° à la lumière diffuse.

La force catalytique détermine aussi l'action chimique, quand on opère sans le secours de la chaleur. Si l'on a deux mélanges qui donnent la même quantité de gaz dans le même temps, et que l'on introduise de l'éponge de platine dans l'un d'eux, celui-ci produira dans le même temps environ 60 fois plus de gaz que l'autre. Le platine laminé ne produit pas cet effet. La quantité d'éponge de platine employée exerce aussi une influence considérable; cependant en en doublant la quantité l'on n'augmente pas la réaction de plus de $\frac{1}{7}$. Si l'on y introduit de l'iode, l'on accélère l'opération; c'est ce qui explique l'accélération sensible qui a lieu dès que l'iode commence à se précipiter. La poussière de charbon produit aussi une action analogue.

L'acide cyanhydrique a, au contraire, la propriété d'arrêter complètement l'oxydation. On a ajouté à une dissolution de 10 gr. d'acide oxalique et 20 gr. d'acide iodique dans 50 gr. d'eau, et en pleine décomposi-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 171. Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 29.

Digitized by Google

tion, 10 gouttes d'acide cyanhydrique contenant 15 p. 100 de son poids d'acide cyanhydrique anhydre. Le dégagement d'acide carbonique s'est arrêté aussitôt, et ne s'est pas remis en train à 60° ni à 80°. Le mélange n'a présenté aucun changement au bout de 15 jours; mais au bout de 3 semaines il s'est formé de l'iodure cyanique aux dépens de l'acide cyanhydrique, et le dégagement de gaz a recommencé. Il se forme aussi dans cette réaction un peu d'acide iodhydrique qui se maintient malgré la présence de l'acide iodique, en vertu de l'iodure cyanique engendré, qui joue à l'égard de leur décomposition réciproque le même rôle que l'acide cyanhydrique à l'égard de l'oxydation de l'acide oxalique.

L'action de l'acide iodique sur les corps oxydés ternaires et quaternaires, présente les différences les plus irrégulières. Quelques uns se détruisent entièrement en formant de l'acide carbonique et de l'eau; d'autres produisent des combinaisons intermédiaires; d'autres encore donnent lieu à des combinaisons qui renferment de l'iode; et enfin il y en a qui n'en sont point altérés. Il est clair que lorsqu'on aura bien approfondi ces réactions, l'on trouvera des moyens pour séparer, purifier, etc., etc. les produits, ce qui ne peut pas se faire dans l'état actuel de la question.

M. *Millon* classe en trois catégories les corps organiques qu'il a soumis au traitement de l'acide iodique. *La première* comprend ceux qui se décomposent à la façon de l'acide oxalique; ce sont : l'acide formique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide méconique, l'acide lactique, l'acide mucique, l'amidon, le sucre, la dextrine, la gomme, le sucre de lait et la salicine. L'acide cyanhydrique arrête la décomposition de tous ces corps, même à 100°; tandis que l'éponge de platine et la lumière solaire l'accélèrent. *La seconde* comprend les corps qui décomposent l'acide iodique avec une force assez grande pour que l'opération ne soit pas arrêtée par l'acide cyanhydrique : ici appartiennent l'acétone, l'acide tannique, l'acide gallique, la créosote, la morphine, l'albumine, la fibrine et le gluten. *La troisième catégorie* échappe complétement à l'action oxydante de l'acide iodique; elle comprend l'acide acétique, l'acide butyrique, l'acide camphorique, la gélatine et l'urée.

Acide iodique hydraté. — Nous avons vu dans le rapport précédent, p. 42, que M. *Millon* avait trouvé que l'acide iodique cristallisé contient 1 at. d'eau, tandis que M. *Rammelsberg* (Rapport 1840, p. 36) avait été conduit à admettre que cet acide est anhydre. M. *Rammelsberg* (1) vient de soumettre cette question à un nouvel examen, et a trouvé effectivement que l'acide iodique bien cristallisé renferme 1 at. d'eau, et que l'acide qui se précipite en petites écailles se compose de 92,28 d'acide iodique, 5,37 d'acide sulfurique, et 1,20 d'eau. Ce dernier est par conséquent

(1) Pogg. Ann., LXII, 416.

Digitized by Google

de l'acide iodique anhydre souillé par un peu d'acide sulfurique hydraté.

Il reste maintenant à confirmer l'existence de la combinaison $\dddot{I}^3\dot{H}$ de M. *Millon*, dont il n'est pas question dans le mémoire de M. *Rammelsberg*.

Bore. — nitrure de bore. — M. *Balmain* (1) a fait observer que tous les corps qu'il a décrits dans la supposition qu'ils étaient des combinaisons de nitrure de bore et de métaux, inattaquables par les acides, et obtenus par le traitement des combinaisons primitives par l'eau régale, ne sont autre chose que du nitrure de bore. L'eau régale extrait le métal de la combinaison; cependant ces combinaisons avec les métaux peuvent exister, car on les reproduit en chauffant le nitrure de bore avec le métal. Il ajoute que la meilleure manière de préparer le nitrure de bore, consiste à mélanger et à chauffer ensemble 12 p. de cyanure mercurique, 1 $\frac{1}{3}$ p. d'acide borique anhydre et 1 p. de soufre.

M. *Balmain* prétend qu'il existe deux nitrures de bore, dont l'un est inaltérable à la chaleur rouge-blanc, mais se décompose à la température ordinaire, quand il vient en contact avec l'eau et avec l'acide chlorhydrique ; il ne devient pas phosphorescent quand on le chauffe ; c'est celui qu'on obtient lorsqu'on chauffe ensemble de l'acide borique et du mellan. L'autre nitrure, qui est inaltérable dans l'acide nitrique et dans l'eau régale, et qui est très phosphorescent au chalumeau, est celui qui résulte du traitement des combinaisons du nitrure de bore avec les métaux par l'eau régale.

Carbone. Gaz élayle. — M. *Ebelmen* (1) a trouvé que la méthode la plus simple et la meilleure pour préparer le gaz élayle (gaz oléfiant) est de chauffer dans un appareil convenable 3 p. d'acide borique fondu et bien pulvérisé, avec 1 p. d'alcool anhydre. L'acide borique s'empare d'un atome d'eau, et l'alcool se décompose sans se carboniser. Le gaz se dégage d'une manière continue et uniforme.

Oxamide.— M. *Vœlckel* (3) a essayé de prouver, dans un mémoire très détaillé, que l'oxamide ne peut pas être considérée comme étant composée de $\mathrm{N}\,\mathrm{H}^2 + \dot{\mathrm{C}}$, et que le mot amide ne représente rien, tant qu'on n'a pas réussi à préparer ce corps à l'état isolé. Selon lui, l'oxamide est l'hydrate de l'oxyde urénique $= \mathrm{C}^2\,\mathrm{N}^2\,\mathrm{H}^2\,\mathrm{O} + \dot{\mathrm{H}}$. Voici comment il le prouve : Quand on mélange une dissolution d'oxamide dans l'eau bouillante avec une dissolution d'acétate plombique mélangée avec de l'ammoniaque, on obtient un précipité en proportions variables, et qui est un mélange d'oxalate plombique et d'une combinaison basique d'oxyde uré-

(1) Phil. Mag., xxiv, 191.
(2) L'Institut, n° 548, p. 218.
(3) Pogg. Ann., lxi, 359.

Digitized by Google

nique et d'oxyde plombique, dans laquelle l'atome d'eau séparé est remplacé par 2 at. d'oxyde plombique. M. *Vœlckel* n'attache pas une grande importance à ces essais analytiques, mais il estime cependant qu'ils sont parfaitement suffisants pour prouver que l'oxamide est l'hydrate de l'oxyde urénique.

Il a passé en revue une grande partie des amidures, a montré de quelle manière ils doivent être envisagés, conformément à son opinion, et arrive enfin aux amidures métalliques et aux amidures des sels métalliques; il établit pour ces deux derniers un radical composé, formé du métal, de nitrogène et d'hydrogène, sans se douter que les amidures métalliques sont de tous les simples, les plus faciles à comprendre et les plus difficiles à mal interpréter, qu'ils sont tous en harmonie parfaite avec la théorie des amides et en forment pour ainsi dire la pierre angulaire. Selon son opinion, au contraire, ils constituent des exceptions qu'il faut expliquer au moyen d'hypothèses toutes nouvelles. Si on se laissait aller à faire des théories si légèrement, on convertirait facilement la partie organique de la chimie en un dédale inextricable. Nous possédons certainement encore des opinions inexactes sur beaucoup de points, mais lorsque nous les changeons, faut-il au moins que la théorie nouvelle soit visiblement plus exacte, qu'elle soit un perfectionnement et non pas seulement une variation, car ces dernières peuvent se multiplier à l'infini.

Surchloride carbonique et acide sulfureux. — M. *Kolbe* (1) a poursuivi ses recherches sur les combinaisons des chlorures carboniques (Rapport 1843, p. 42). Le corps qui se forme quand on laisse le sulfide carbonique pendant longtemps en contact à froid avec de l'eau régale, et que j'avais exprimé par la formule $(\ddot{C} + C\,Cl^2) + (\ddot{S} + S\,Cl^2)$ a été exprimé par M. *Kolbe* d'une manière plus simple, au moyen de la formule $C\,Cl^2 + \dot{S}$, qui représente une combinaison d'acide sulfureux avec du surchloride carbonique. La raison qui a donné lieu à ce changement me paraît tout-à-fait plausible, ainsi qu'on le verra dans la suite. La préparation de cette combinaison, au moyen de l'eau régale, était très lente; M. *Kolbe* a trouvé une autre méthode plus rapide et qui la fournit en grande abondance. On fait digérer ensemble, dans un flacon bouché, du sulfide carbonique avec de l'oxide manganique et de l'acide hydrochlorique, à une température de 30°, et après quelques jours on distille le mélange. La combinaison en question passe avec les vapeurs d'eau.

Chlorure carbonique et acide sulfureux. — Si l'on traite cette combinaison par une dissolution d'acide sulfureux dans l'alcool ou dans l'eau, ou par du chlorure stanneux, ou bien encore par une dissolution

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Förhandl. 1844, p. 146, et Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 339.

Digitized by Google

d'hydrogène sulfuré dans l'eau, elle s'y dissout avec une forte production de chaleur. Elle perd 1 équivalent de chlore et se convertit en $C\,\cancel{Cl} + \dot{S}$, qui est une combinaison d'acide sulfureux avec du surchlorure carbonique, douée de propriétés acides et qui se dissout dans la liqueur. Cet acide se décompose au contact de l'air en absorbant de l'oxygène ; le produit qui en résulte n'a pas encore été examiné. L'oxyde plombique ne lui enlève pas la réaction acide. M. *Kolbe* m'a envoyé un échantillon de la combinaison de cet acide avec la potasse, qui est composée de $\dot{K}\,\ddot{S}\,C\,\cancel{Cl} + \dot{H}\,\ddot{S}\,C\,\cancel{Cl}$. Le chlore en est absorbé et précipite la combinaison précédente.

Chloride formylique et acide dithyonique. — Lorsqu'on sature la dissolution aqueuse de la combinaison acide par de la potasse et qu'on fait bouillir, elle donne naissance à un acide plus puissant en s'assimilant les éléments de l'eau. Cette assimilation d'eau sous forme d'hydrogène et d'oxygène, et non sous forme d'eau, n'est pas rare. L'acide perd 1 équivalent de chlore, se combine avec les éléments de 1 at. d'eau, et produit avec 1 at. de potasse un sel dont on peut exprimer la composition par $\dot{K} + (C^2\,H^2\,\cancel{Cl}^2 + \dddot{S})$. L'acide est par conséquent de l'acide dithyonique copulé avec du chloride formylique et a été isolé par M. *Kolbe*. On dissout le sel potassique dans l'alcool, l'on précipite la potasse en ajoutant de l'acide sulfurique avec précaution, on filtre la dissolution et l'on évapore. L'éther extrait du résidu acide le nouvel acide, et l'on obtient ce dernier à l'état de pureté, mais déliquescent, après l'évaporation spontanée de l'éther. Dans le vide et sur de l'acide sulfurique il cristallise lentement en petits prismes, qui tombent en déliquescence à l'air, sans éprouver du reste une altération dans la composition. Ce corps est un acide puissant. Soumis à la distillation sèche, il se décompose à une température élevée; l'eau régale et l'acide nitrique ne l'altèrent pas et le laissent dans son état primitif après en avoir été séparés par la distillation.

Surchlorure carbonique et acide dithyonique. — On obtient un autre acide en dissolvant $C\,\cancel{Cl}^2 + \ddot{S}$ dans une lessive de potasse ou dans de l'eau de baryte, jusqu'à saturation de la base et évaporant la dissolution ; le nouveau sel se dépose à l'état cristallisé et le chlorure potassique ou barytique, qui sont plus solubles, restent dans la dissolution. La formule de ces sels est $\dot{R} + \cancel{C}\,\cancel{Cl}^3 + \dddot{S}$, dans lesquelles l'acide est formé d'acide dithyonique copulé avec du surchlorure carbonique. Pour lui donner naissance, 2 at. de $C\,\cancel{Cl}^2 + \ddot{S}$ perdent un équivalent de chlore, qui, en se combinant avec le potassium, met 1 at. d'oxygène en liberté qui se porte sur le nouvel acide. En précipitant la baryte du sel barytique, on obtient l'acide dans la dissolution, et celle-ci fournit l'acide cristallisé après l'éva-

Digitized by Google

poration dans un exsiccateur. Il est déliquescent à l'air. Les cristaux de l'acide renferment 3 at. d'eau.

M. *Kolbe* a eu la bonté de m'envoyer des échantillons des sels de cet acide avec la potasse, la soude et l'oxyde argentique. Les deux premiers sont cristallisés; le dernier est pulvérulent et est devenu faiblement grisâtre au bout de 20 mois, pendant lesquels on n'a pas cherché à l'abriter de la lumière.

SURCHLORURE CARBONIQUE ET ACIDE OXALIQUE.— L'acide chloracétique de M. *Dumas* se rapproche autant que possible de cette combinaison. J'ai été d'une opinion différente de celle de M. *Dumas* sur la constitution de cet acide. Le chimiste français l'envisageait comme de l'acétique dans lequel l'hydrogène est substitué par du chlore, tandis que je la considérais comme de l'acide oxalique copulé avec du surchlorure carbonique. L'acide précédent offre un exemple frappant de cette dernière manière de voir. L'opinion que j'ai exprimée a été ultérieurement confirmée par une nouvelle méthode de préparation, due à M. *Kolbe*. Quand on expose du chlorure carbonique, C Cl, sous une petite couche d'eau, dans une atmosphère de chlore aux rayons directs du soleil, le chlorure absorbe du chlore, se convertit en surchlorure, et 1 at. de surchlorure à l'état naissant fait un échange d'éléments avec 3 at. d'eau, d'où il résulte 1 at. d'acide oxalique, qui se combine avec un atome de surchlorure carbonique non décomposé, pour former de l'acide chloroxalique (de l'acide oxalique copulé avec du surchlorure carbonique), et de l'acide chlorhydrique qui reste en dissolution dans la liqueur. Si l'on peut croire que l'opinion de M. *Dumas* ait été une conséquence du mode de préparation, il est évident que l'opinion opposée est aussi une conséquence de la méthode de M. *Kolbe*. Cependant aucune des deux n'en donne la véritable preuve, qui réside uniquement dans les acides susmentionnés parfaitement analogues à l'acide chloroxalique, mais qui ne présentent rien d'analogue avec la théorie de M. *Dumas*.

D'après M. *Kolbe*, l'acide chloroxalique peut encore s'obtenir d'une autre manière. Quand on fait bouillir pendant longtemps du chloral avec de l'acide nitrique fumant, qu'on chasse l'excès d'acide nitrique après la destruction du chloral, et qu'on évapore le résidu dans le vide sur de l'hydrate calcique, on obtient des cristaux d'acide chloroxalique parfaitement purs et exempts d'acide oxalique et d'acide acétique.

M. *Kolbe* a réussi à trouver en faveur de cette opinion des preuves nouvelles, et, s'il est possible, encore plus convaincantes, en substituant de l'hydrogène au chlore dans la copule (1); opération qui réussit également bien lorsque l'acide est l'acide dithyonique, et lorsque l'acide est

(1) Œfvers. af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 210.

Digitized by Google

l'acide oxalique, ce qui prouve que l'acide est bien distinct de la copule.

Si dans la dissolution aqueuse de l'acide $\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\mathrm{S}}}$ $\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$, on introduit du zinc, ce dernier se dissout sans dégagement de gaz, et la dissolution renferme 1 poids atomique de chlorure zincique, $\mathrm{Zn}\,\mathrm{Cl}$, et 1 poids atomique du sel zincique $\mathrm{Zn}\,\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\mathrm{S}}}\,\mathrm{C}^2\mathrm{H}^2\mathrm{Cl}^2$, qui est formé de dithyonate zincique copulé avec du chloride formylique. En comparant ces formules, on trouve qu'un équivalent de chlore s'est combiné avec du zinc, et que l'hydrogène, que 1 at. de zinc a mis en liberté en s'oxydant aux dépens d'un atome d'eau, est entré dans la copule en remplacement du chlore.

Chlorure élaylique et acide dithyonique. — Lorsqu'on ajoute un peu d'acide sulfurique pendant la dissolution du zinc, dont il vient d'être question, 2 équivalents de chlore sortent de la combinaison, et la dissolution contient du sulfate zincique, du chlorure zincique et le sel zincique d'un nouvel acide, $\mathrm{Zn}\,\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot}{\mathrm{S}}}\,\mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^4\,\mathrm{Cl}$, dans lequel la copule de l'acide dithyonique est du chlorure élaylique $= \mathrm{C}^2\,\mathrm{H}^4\,\mathrm{Cl} + \overset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$. On ne peut pas enlever le dernier équivalent de chlore du chlorure élaylique, quelle que soit la quantité de zinc et d'acide sulfurique qu'on ajoute. Mais si l'on expose l'acide dithyonique copulé avec le surchlorure carbonique, le chloride formylique ou le chlorure élaylique à l'action du courant électrique, produit par deux ou trois paires de l'appareil de M. *Bunsen*, entre deux lames de zinc, le chlore est entièrement remplacé, équivalent pour équivalent, par de l'hydrogène, et tous trois donnent naissance à un nouvel acide, dans lequel la copule est $\mathrm{C}\,\mathrm{H}^3$, $= \mathrm{C}\,\mathrm{H}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$. De cette manière, on peut, dans dix à quinze heures, convertir 60 grammes de $\mathrm{C}\,\mathrm{Cl}^3 + \overset{\cdot\cdot}{\mathrm{S}}$ dans ce nouvel acide.

Par ce procédé, on convertit aussi l'acide chloroxalique en acide acétique; ce qui donne quelque fondement à l'idée que j'ai émise dans la nouvelle édition de mon *Traité de chimie*, t. I, que l'acide acétique pourrait bien n'être que de l'acide oxalique copulé, dont la copule serait $\mathrm{C}\,\mathrm{H}^3$.

Cette manière de substituer l'hydrogène au chlore, ce qui avait rarement réussi jusqu'à présent, mérite grandement d'être prise en considération et d'être employée plus généralement.

Les détails qu'on vient de lire ne sont que des résultats préliminaires qui m'ont été communiqués; nous avons certainement à attendre des descriptions détaillées de chacun de ces nouveaux corps.

Mellan. — Dans le Rapport précédent, p. 51, j'ai dit que M. *Vœlckel* a été conduit à admettre que le mellan n'est pas un corps particulier bien déterminé, qui présente toujours la même composition. Cette assertion

Digitized by Google

a engagé M. *Liebig* (1) à entreprendre une nouvelle recherche pour prouver l'inexactitude de l'observation de M. *Vœlckel*. Il n'a pas contesté que, selon M. *Vœlckel*, le mellan à l'état isolé, tel qu'il s'obtient par la distillation sèche du sulfure cyanique, puisse produire un peu d'hydrogène à l'analyse par combustion, mais il a suivi la voie rationnelle en analysant les combinaisons pures du mellan. Les analyses qu'il a faites du mellanure potassique et du mellanure argentique, semblent prouver à l'évidence que dans ces composés, 1 at. de métal est combiné avec 6 at. de carbone et 4 équivalents de nitrogène, par conséquent, que le mellan, ainsi qu'il l'avait signalé dès l'origine, est formé de C^6N^8. Mais il s'agissait de savoir si le mellan renferme des quantités indéterminées d'hydrogène, et il a en effet obtenu dans ces expériences sur le mellanure argentique, très bien séché, 1,40 p. 100 d'eau, et avec le mellanure potassique fondu préalablement, 0,68 p. 100. Le mellanure argentique lui a donné $\frac{1}{2}$ p. 100 d'argent de moins, et le mellanure potassique 1 p. 100 environ de potassium de moins qu'il ne fallait; il n'a fait aucune expérience ensuite pour rechercher à quelle cause ces différences étaient dues, bien qu'elles soient trop considérables pour pouvoir être attribuées à des erreurs d'observations.

M. *Liebig* décrit ensuite la manière d'obtenir le mellan à l'état de pureté. L'on serait cependant bien embarrassé, si l'on voulait suivre ces indications. Il a obtenu le mellan le plus pur, en soumettant le mellanure mercurique à la distillation sèche, et en arrêtant l'opération, quand les $\frac{3}{4}$ du gaz qui se dégageait, nitrogène et cyanogène, étaient absorbés par la potasse. Mais comment obtient-on le mellanure mercureux? M. *Liebig* a remarqué qu'on ne peut pas le préparer au moyen du nitrate mercureux et du mellanure potassique, parce que le précipité entraîne de l'acide mellanhydrique. Le précipité devient gris par la dessiccation, et contient ensuite un mélange de mellanure mercurique et de mercure.

Si l'on précipite le mellanure potassique à froid par du chlorure mercurique, on obtient un précipité mucilagineux, qui change d'aspect à la plus faible chaleur, et qui dépose une combinaison renfermant du potassium. Quand on mélange les deux dissolutions bouillantes, le mélange reste clair pendant quelques minutes, puis il se trouble et dépose pendant le refroidissement un précipité exempt de potassium, mais dans lequel la quantité de mercure diminue par les lavages. Le mercure ne se dissout ni ne s'oxyde dans l'eau; mais pourquoi diminue-t-il dans ce cas? le précipité contient-il du chlorure mercurique, ou le mellan est-il décomposé? le Mémoire ne contient pas un mot à cet égard, et n'est qu'un mélange de phrases dont plusieurs n'ont pas même trait au mellan.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 258 et 337.

Digitized by Google

Acide mellanhydrique. — On obtient l'acide mellanhydrique, en mélangeant une dissolution aqueuse de mellanure potassique avec de l'acide chlorhydrique. Il s'en sépare au bout de quelques instants sous forme d'une gelée d'une blancheur éblouissante, si la dissolution est concentrée. Quand elle est étendue, il se précipite en flocons blancs. Après avoir été lavé et séché, il est blanc, terreux et s'attache aux doigts. Il est presque insoluble dans l'eau froide, et très peu dans l'eau bouillante; cette dissolution rougit cependant fortement le tournesol. L'alcool, l'éther, les huiles grasses ni les essences ne le dissolvent. Il chasse les acides faibles de leurs combinaisons: il se dissout, par exemple, également bien dans de l'acétate potassique chaud et dans de l'hydrate potassique, et donne une dissolution qui, par le refroidissement, se prend en une bouillie de cristaux de mellanure potassique. Quand on le chauffe à l'état sec avec de l'iodure potassique, il en chasse de l'acide iodhydrique. Il se décompose quand on le soumet à la distillation sèche, en devenant jaune et dégageant du nitrogène et de l'acide cyanhydrique, puis vers la fin du cyanogène. On l'obtient rarement assez exempt de potasse pour qu'il ne laisse pas un résidu de cyanure potassique. Quand on le décompose par la combustion avec de l'oxyde cuivrique, il produit de l'acide carbonique et de l'eau dans le rapport de 100 : 23,44. Les acides le dissolvent à l'aide de l'ébullition, en le décomposant, et en donnant lieu à un sel ammonique dans la dissolution. L'on ne connaît pas exactement les autres produits.

Quand je parlerai des sels, je reviendrai sur la partie de ce Mémoire qui traite des mellanures métalliques. Je ne terminerai pas cet aperçu sans témoigner le désir que ce corps intéressant fasse le sujet d'une recherche approfondie de la part d'un chimiste qui, à cet égard, n'ait aucune opinion toute formée à défendre.

Produit de la distillation sèche des combinaisons de xanthanogène et de rhodanogène. — M. *Vœlckel* a communiqué une série de recherches sur les modifications qu'éprouvent les combinaisons du sulfide cyanique par la distillation sèche à des températures déterminées. Ce beau travail abonde en découvertes, et prouve que des combinaisons de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et de soufre peuvent produire une aussi grande variété de nouveaux corps que celle des trois premiers éléments avec l'oxygène, dont l'indigo est un exemple bien connu.

Cependant, avant de rendre compte de ces résultats, je dirai quelques mots sur les idées théoriques qui servent de bases à l'examen de ces combinaisons sulfurées. On sait que M. *Vœlckel* ne partage point à l'égard de ces combinaisons les idées que j'ai considérées les plus probables; il les considère toutes comme des sulfides doubles, dont l'un des deux est le sulfide hydrique. J'ai déjà mentionné dans le Rapport précé-

Digitized by Google

dent, p. 49-51, ce qu'il objecte à ma manière de voir, et je crois avoir montré que les arguments qu'il cite en faveur de son opinion ne sont point en accord avec elle. Il m'a adressé de nouveau une longue réfutation (1) sans avoir eu connaissance de ce qui a été dit à l'endroit cité plus haut. M. *Vœlckel* est parfaitement convaincu à l'avance que son opinion est la seule exacte, ce qui est un obstacle pour examiner impartialement des opinions opposées. Quand on met de la chaleur pour défendre ce que l'on croit juste et vrai, l'on est conduit quelquefois à des expressions peu amicales envers celui qui a l'air de nier la vérité, et c'est sa personne au lieu de ses opinions qui reçoit le coup. M. *Vœlckel* pense que je suis inconséquent dans la déduction des théories que j'avance. J'ai déclaré que l'oxygène ne peut pas faire partie d'un radical, et j'ai placé le soufre, le sélénium et le tellure dans la même classe que l'oxygène; cependant j'admets que le soufre peut être un élément d'un radical ternaire. Est-ce donc une inconséquence de dire que le soufre entre comme radical pour 1, 2, 3 ou 4 atomes dans les acides du soufre?

Il déclare en outre que je suis inconséquent en admettant comme caractère distinctif d'un sulfosel, qu'il dégage de l'hydrogène sulfuré en se décomposant, puisque j'accorde que les sulfocarbonates et les sulfurénates se décomposent de telle façon que le sulfide hydrique se combine avec le sulfide carbonique ou le sulfide urénique mis en liberté. Cela est vrai; mais quelle est la durée de la nouvelle combinaison? Il faut une certaine adresse pour la produire, et ses éléments ne tardent pas à se séparer. On peut, par un tour de main analogue, combiner le sulfide hydrique avec le sulfide arsénieux et avec du soufre; mais le sulfide hydrique, en vertu de sa tension, ne tarde pas à s'échapper. Ces exemples ne présentent aucune analogie avec l'acide rhodanhydrique, l'acide xanthanhydrique ou les nouveaux acides du même genre que M. *Vœlckel* a découverts nouvellement, et qui ne dégagent point d'hydrogène sulfuré quand on les chauffe à 140°, 160° et 200°. Une autre inconséquence dont M. *Vœlckel* me gratifie, est d'admettre que le sulfhydrate éthylique (mercaptan) passe à la distillation sans altération. D'après ma manière de voir, c'est une chose toute naturelle qu'une sulfobase volatile distille avec du sulfide hydrique sans l'abandonner; la combinaison d'une base avec le sulfide hydrique est en outre soumise à d'autres lois qu'une combinaison d'un sulfide électro-négatif avec le sulfide hydrique. Cette observation ne peut point servir d'appui pour admettre la présence du sulfide hydrique dans l'acide rhodanhydrique. Quand je lui ai fait remarquer que les propriétés physiques de l'acide rhodanhydrique, du rhodanure potassique et du rhodanure ferrique, l'odeur et la saveur des deux premiers, et la couleur du dernier, ne s'ac-

(1) Pogg. Ann., LXII, 106-118.

Digitized by Google

cordent pas avec la supposition que l'acide rhodanhydrique contient du sulfide hydrique, le rhodanure potassique du sulfure potassique, et le rhodanure ferrique du sesqui-sulfure ferrique, il m'a répondu : *De gustibus non est disputandum.* Qu'il en soit ainsi. Je n'ai point en vue d'obliger M. *Vœlckel* à renier sa conviction, mais je ne peux pas non plus, après une réfutation de la nature de celle que je viens de citer, et ayant le choix entre deux opinions plus ou moins probables, trouver que l'opinion qu'il envisage comme la plus exacte soit celle qui offre le plus de probabilité. Je ferai observer, en terminant, que peut-être ni l'une ni l'autre de ces opinions n'est exacte. Dans ces derniers temps, nous avons appris à connaître les combinaisons dites copulées, qui sont formées d'un élément actif par son affinité pour d'autres corps, et d'un élément passif, qui suit le premier dans toutes ses combinaisons. Il pourrait bien se faire que la foule de combinaisons dont je vais rendre compte maintenant se composent du même corps actif, ou peut-être de deux, et que ce n'est que la copule qui se modifie. Il est évident que, dans ce cas, aucun de nous n'aurait eu raison.

Produits de la distillation de l'acide xanthanhydrique. — M. *Vœlckel* a commencé ses expériences par la distillation de l'acide xanthanhydrique (ueberschefelblausäure) en plaçant la cornue dans un bain d'huile, dont il changeait la température pour chaque nouvelle distillation. Les produits qu'il obtenait à une certaine température se détruisaient et donnaient naissance à de nouveaux produits à une température de 5° à 10° supérieure à celle à laquelle ils avaient été engendrés. L'acide xanthanhydrique se décompose, dans ces circonstances, tantôt en soufre et acide rhodanhydrique, et tantôt en sulfide carbonique, qui s'échappe, et enlève finalement tout le soufre, de façon qu'il ne reste qu'une combinaison de carbone, d'hydrogène et de nitrogène (mélamine), qui constitue le dernier produit. Il ne se dégage du sulfide hydrique qu'à 200° et au-dessus, toujours en très faible quantité, et plutôt accidentellement; car la quantité est très variable, et quelquefois il ne s'en forme point du tout.

Produits a 140°. — Quand on chauffe l'acide xanthanhydrique dans un bain d'huile à 140°, et qu'on le maintient à cette température, il ne dégage que de l'acide rhodanhydrique. La décomposition est lente, et il reste dans la cornue une quantité notable d'acide xanthanhydrique non altéré. Si l'on reprend le résidu par l'eau bouillante, de manière à dissoudre l'acide xanthanhydrique, il reste un peu de soufre qui ne se dissout pas; la dissolution dépose par le refroidissement l'acide xanthanhydrique, et retient un peu d'acide rhodanhydrique et de rhodanure ammonique, qui sont les produits de la décomposition de l'acide xanthanhydrique par l'ébullition avec l'eau. Ainsi, à 140°, il ne se décompose qu'en soufre et acide rhodanhydrique.

Digitized by Google

Acide mélanhydrique. — La décomposition n'est plus la même lorsqu'on élève la température à 145° : il se dégage bien, comme avant, de l'acide rhodanhydrique ; mais il est accompagné d'un peu de sulfide carbonique, toutefois sans traces de sulfide hydrique. Quand on fait bouillir le résidu avec de l'eau, cette dernière dissout de l'acide xanthanhydrique non décomposé, et laisse un résidu brun, d'où une dissolution étendue et froide de potasse caustique ou même d'ammoniaque, extrait le corps coloré et laisse du soufre. Les acides précipitent de la dissolution alcaline la nouvelle combinaison brun-foncé, qui ressemble un peu à l'acide humique. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et se détruit quand on la chauffe rapidement, sans produire de l'acide rhodanhydrique.

L'analyse a conduit à la formule $C^7H^8N^8S^6$; mais elle a donné 1/7 d'hydrogène de trop. M. *Vœlckel* représente sa composition par la formule $C^7H^6N^8S^5 + H^2S$; il désigne le premier terme par le nom de *sulfide mélénique* (1), et par *mélène* tout ce qui reste, en faisant abstraction du soufre. Selon ma manière de voir, on appellerait cette combinaison acide mélanhydrique, et on la représenterait par la formule $C^7H^6N^8S^6 + \ddot{H}$. 4 at. d'acide rhodanhydrique donnent naissance à 1 at. d'acide mélanhydrique et à 1 at. de sulfide carbonique qui s'échappe. Je répéterai ici une observation que j'ai faite bien souvent, et à laquelle on ne paraît pas prêter l'attention qu'elle mérite : c'est que l'affinité du sulfide hydrique pour les sulfures est si faible, que ce ne sont que ceux de potassium, de sodium, de barium et de strontium qui supportent une température élevée. Les combinaisons du sulfide hydrique avec les sulfides organiques, réellement reconnues comme telles, abandonnent, au contraire, l'hydrogène sulfuré, en vertu de sa tension, sous la pression atmosphérique ordinaire. Il est donc impossible d'approuver une opinion théorique qui attribue au sulfide hydrique un degré d'affinité qu'il ne possède pas à l'égard de sulfobases plus puissantes, telles que celles du calcium et du magnésium ; or, il est bien démontré que ces dernières dégagent le sulfide hydrique à la plus légère élévation de température, tandis que cette opinion suppose qu'elles peuvent supporter une température très supérieure à 100°. La méthode même que l'on suit dans la préparation de ces combinaisons est la meilleure preuve que cette opinion est inexacte.

Produits à 150°, sulfide xanthénique, acide porranhydrique. — Quand on chauffe l'acide xanthanhydrique à 150°, et qu'on le maintient à cette température, il dégage, comme à 145°, de l'acide rhodanhydrique

(1) Les dénominations de M. *Vœlckel* sont incomplètes, puisqu'elles ne mettent pas la présence du sulfide hydrique en évidence, bien qu'il l'admette en théorie. Le nom qui correspond à cette formule devrait être, correctement, *sulfhydrate mélénique* (sulfhydrate de sulfure mélénique).

Digitized by Google

et du sulfide carbonique, et le résidu dans la cornue se compose d'acide xanthanhydrique non altéré, et d'un mélange de soufre et d'un nouveau corps. On enlève le premier au moyen d'eau bouillante, puis on extrait le nouveau corps avec une lessive froide de potasse, qui laisse un résidu de soufre. La dissolution alcaline est jaune-brun et précipite, quand on la mélange avec des acides, des flocons jaunes, qui deviennent jaune-foncé par la dessiccation. Ce nouveau corps a été appelé *sulfide xanthénique*, à cause de sa couleur. M. *Vœlckel*, qui admet dans ces combinaisons un radical ternaire C, N, H, a donné aux noms de ces combinaisons la terminaison *ène* d'après la proposition que j'ai faite. Il a pensé probablement que ses expériences réfutaient tellement ma manière de voir à l'égard de ces combinaisons, qu'il a cru devoir changer le nom de xanthanogène contre celui de xanthénogène, qui s'en écarte peu. Mais quelle que soit la variabilité de mes opinions, il vaut mieux choisir un autre nom moins semblable à xanthanogène, et je propose de le faire dériver de πορφος, qui est aussi une variété de jaune. Ceux qui acceptent mes opinions devront changer la terminaison *èn* en *an*, et désigner ce nouveau corps par *acide porranhydrique*. Il est composé de $C^3H^4N^4S^2 = C^3H^2N^4S^2 + H$, ou, d'après M. *Vœlckel*, de $C^3H^2N^4S + H^2S$. L'acide mélanhydrique lui donne naissance en se détruisant. 1 at. de $C^7H^8N^8S^6$ perd CS^2, 1 at. de sulfide carbonique, et il reste 2 at. de $C^3H^4N^4S^2$.

Ce corps est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; les acides étendus ne l'altèrent pas, il se combine facilement avec les alcalis, et l'on peut obtenir d'autres sels par double décomposition avec d'autres sels métalliques. L'on a analysé le sel plombique qui se précipite facilement à l'état basique, mais qui redevient neutre quand on le traite par l'acide acétique. Il est jaune-brun, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther, et inaltérable par les acides étendus. L'analyse a conduit à la formule $Pb + C^3 H^2 N^4 S^2$.

Produits a 160°. — Acide phaianhydrique. — Quand on expose l'acide xanthanhydrique à une température comprise entre 150° et 180°, il dégage de l'acide rhodanhydrique, du sulfide carbonique et de l'acide cyanhydrique. Le résidu est une masse jaune qui contient plusieurs nouveaux corps, de l'acide xanthanhydrique non altéré, un peu d'acide rhodanhydrique, du rhodanure ammonique, un corps incolore soluble dans l'eau, dont nous reparlerons plus bas, et enfin du soufre. Examinons d'abord les produits qui se forment à 160°.

On extrait l'acide xanthanhydrique, comme à l'ordinaire, au moyen de l'eau bouillante, et l'on traite le résidu par une lessive de potasse d'où les acides précipitent le nouveau corps en grands flocons jaunes. M. *Vœlckel* l'a appelé *sulfide phaiénique*, de φαιος jaune foncé (*acide phaianhydrique*). Il est composé de $C^8 H^{10} N^{12} S^4 = C^8 H^8 N^{12} S^3 + H^2 S =$

Digitized by Google

$C^8 H^8 N^{12} S^4 + \ddot{H}$. 6 atomes d'acide xanthanhydrique produisent 1 at. d'acide phaianhydrique, 4 at. de sulfide carbonique, 1 at. de sulfide hydrique et 5 at. de soufre. Ce résultat n'est toutefois point dû à l'expérience, mais au calcul. L'expérience ne produit point de $\ddot{H}S$, car ce dernier, en présence de l'acide rhodanhydrique, donne naissance à de l'ammoniaque. Il est évident que les produits de la décomposition, tels qu'on les obtient, sont différents de ceux qu'on vient d'indiquer, et que le résultat du calcul ne peut pas donner une idée juste de la décomposition. M. *Vœlckel* a été long-temps dans l'incertitude à l'égard de ce nouveau corps, avant de savoir s'il était un mélange de différents corps ou non, mais les résultats des analyses de ses sels s'accordent à prouver qu'il n'est pas un mélange.

Il est jaune foncé, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; inaltérable par l'ébullition avec les acides étendus et très soluble dans les alcalis étendus. La dissolution chaude dans l'ammoniaque produit par le refroidissement une gelée jaune, qui abandonne toute l'ammoniaque par la dessiccation et laisse l'acide phaianhydrique. Quand on le soumet à la distillation sèche en chauffant rapidement, il dégage une odeur empyreumatique particulière, produit beaucoup de cyanure ammonique, un sublimé blanc, et laisse un résidu noir.

Il a préparé deux sels plombiques. L'un d'eux est neutre $= \dot{P}b + C^8 H^8 N^{12} S^4$; c'est un précipité floconneux jaune, qui se forme quand on mélange le sel potassique avec de l'acétate plombique acide, et qui devient jaune-brun par la dessiccation. Les acides ne le décomposent pas, mais bien l'hydrogène sulfuré, qui produit du sulfure plombique et de l'acide phaianhydrique, libre et insoluble, d'où, selon M. *Vœlckel*, la sulfobase métallique, contre toute vraisemblance théorique, ne peut pas chasser le sulfide hydrique. Le sel basique s'obtient au moyen d'une dissolution qui ne contient que très peu de sel plombique : il renferme 3 at. de sel neutre combinés avec 1 at. d'oxyde plombique. Il ressemble, du reste, au sel neutre, et n'est probablement qu'un mélange accidentel du sel neutre et d'un sel plus basique, qui dépend de la quantité accidentelle plus ou moins grande d'acide libre.

Produits entre 170° et 180°. — Acide xuthanhydrique. — Quand on soumet l'acide xanthanhydrique à une température située entre 170° et 180°, les produits volatils restent les mêmes et l'acide xanthanhydrique ne se décompose pas complètement. On obtient une quantité plus considérable du corps blanc, très soluble dans l'eau, qui a été mentionné plus haut, et, en faisant bouillir le résidu avec de l'eau, il reste un mélange d'acide phaianhydrique et d'un nouveau corps. Ces deux derniers se dissolvent à froid dans une lessive de potasse étendue, et l'ammoniaque extrait l'acide phaianhydrique après la précipitation, sans dissoudre le

Digitized by Google

nouveau corps, que M. *Vœlckel* appelle *sulfide xuthénique* (acide xuthanhydrique), de ξυθος, brunâtre. Il se compose de $C^{10}\ H^{14}\ N^{18}\ S^4 = C^{10}\ H^{12}\ N^{18}\ S^3 + H^2\ S = C^{10}\ H^{12}\ N^{18}\ S^4 + \ddot{H}$; d'après le calcul, il résulte de la décomposition de 9 at. d'acide xanthanhydrique en un at. d'acide xuthanhydrique, 8 at. de sulfide carbonique, 2 at. de sulfide hydrique et 6 at. de soufre libre. Il est d'un brun sale, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans les alcalis fixes, insoluble dans l'ammoniaque et inaltérable dans les acides étendus. Sa composition, à l'égard de ce qui constitue 1 at. de ce corps, repose uniquement sur la probabilité, attendu qu'on n'a pas encore préparé ni analysé une combinaison entre ce corps et un métal.

Nous avons vu qu'il se trouve des corps particuliers parmi les produits solubles de la décomposition de l'acide xanthanhydrique au-dessus de 160°. Lorsque la température n'a pas dépassé 160°, l'on obtient une dissolution qui, après avoir déposé l'acide xanthanhydrique, possède la propriété de se gélatiniser, après avoir été ramenée à un moindre volume par l'évaporation. Si la température s'est élevée au-dessus de 180°, on obtient plusieurs nouvelles combinaisons dans l'eau avec laquelle on a fait bouillir le résidu. L'acide xanthanhydrique qui s'est déposé, laisse, quand on le reprend par l'alcool, un corps insoluble qu'on n'a pas pu obtenir en quantité suffisante pour l'étudier de plus près. Mais la dissolution aqueuse séparée de l'acide xanthanhydrique par la filtration, dépose, après une évaporation convenable, une poudre cristalline blanche, et se gélatinise quand on la rapproche davantage. Cette poudre et la matière qui se gélatinise sont deux substances différentes.

Le *corps pulvérulent* redissous une seconde fois dans l'eau bouillante s'en dépose sous forme d'une poudre cristalline blanche, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool. La dissolution aqueuse bouillante rougit faiblement le tournesol. Elle produit des précipités blancs dans l'acétate plombique et dans le nitrate argentique, un précipité jaunâtre dans le sulfate cuivrique, et ne précipite pas le sulfate zincique. Ce corps est fusible; mais à une température un peu supérieure, il se décompose en dégageant du sulfide carbonique et d'autres produits de la décomposition de l'acide xanthanhydrique.

Le peu de matière que M. *Vœlckel* a eue à sa disposition, l'a conduit à la formule $C^8\ H^{14}\ N^{14}\ S^3$: mais il croit, en raison de la difficulté qu'on a à se rendre compte de sa formation, qu'il est un mélange de deux corps, dont l'un serait $C^5\ H^8\ N^8\ S^2$, et l'autre $C^3\ H^6\ N^6\ S$. M. *Vœlckel* cite bien quelques expériences à l'appui de cette opinion, mais elles ne sont pas bien décisives.

Le *corps gélatineux* s'obtient en rassemblant la masse gélatinisée sur du papier à filtre, et en l'exprimant pour la séparer de la dissolution du

Digitized by Google

rhodanure ammonique et de l'acide rhodanhydrique. On le dissout ensuite dans une très petite quantité d'eau bouillante qui laisse un faible résidu d'acide xanthanhydrique qui ne se dissout pas; on évapore à siccité, on lave le résidu avec un peu d'eau froide, puis on le dissout dans l'alcool, qui laisse un peu du corps pulvérulent non dissous, et enfin, après l'évaporation à siccité, on l'obtient sous forme d'une poudre blanche. Celle-ci se dissout aisément dans l'eau froide et dans l'alcool, rougit faiblement le tournesol, et précipite les sels métalliques comme le corps pulvérulent. Elle est composée de $C^{20} H^{36} N^{36} S^{9}$.

Produit entre 180° et 200°. — Quand on maintient l'acide xanthanhydrique suffisamment longtemps entre 180° et 200°, il donne lieu aux mêmes produits volatils mentionnés plus haut; le sulfide carbonique se forme toutefois en plus grande abondance, et est quelquefois accompagné de sulfide hydrique; l'acide xanthanhydrique se détruit complètement et laisse une masse fondue et brune. Lorsqu'on fait bouillir le résidu avec de l'eau, l'on obtient une dissolution qui est souvent incolore, et quelquefois jaune-brun. Dans le premier cas elle dépose par le refroidissement une poudre blanche, dans le second une poudre brune. Après l'évaporation, elle dépose un troisième corps, qui est blanc.

Une dissolution froide et étendue de potasse caustique extrait du résidu insoluble dans l'eau un corps brun qui en est précipité par les acides. Ce qui ne s'y dissout pas est repris par une lessive chaude dans laquelle les acides produisent ensuite un précipité qu'on fait bouillir avec du sulfite sodique, qui enlève le soufre libre et laisse une poudre blanche insoluble, le *sulfide leucénique* (acide leucanhydrique), dont nous reparlerons plus bas, parce qu'il se produit en plus grande abondance à une température plus élevée.

La dissolution froide de potasse dissout probablement un mélange de plusieurs corps formés de carbone, d'hydrogène, de nitrogène et de soufre, qu'on n'a pas encore pu isoler d'une manière satisfaisante. Les corps solubles dans l'eau, que nous avons mentionnés plus haut, renferment les mêmes éléments.

Produit a 225°, acide leucanhydrique. — Les produits volatils sont les mêmes à 225° qu'à 200°. Le résidu dans la cornue est à moitié fondu et d'un jaune brun. L'eau bouillante en extrait des corps qui ont de l'analogie avec ceux que nous avons cités plus haut, sans être identiques avec eux. La partie insoluble dans l'eau cède à la potasse froide une faible quantité d'un corps jaune-brun; la majeure partie y est insoluble et se dissout dans une lessive bouillante, en la colorant en jaune brun foncé. Les acides en précipitent dé l'acide leucanhydrique mélangé avec du soufre, qu'on peut enlever en le faisant bouillir avec une dissolution neutre de sulfite sodique; l'acide leucanhydrique qui reste ensuite est

Digitized by Google

d'une couleur blanche grisâtre, à laquelle il doit son nom, de λευχος, blanc. Il est pulvérulent, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble dans la potasse caustique bouillante, en la colorant en brun, et inaltérable dans les acides. Il est composé de $C^8H^{10}N^{10}S^2$. La difficulté de produire des combinaisons de ce corps avec des métaux, a empêché de déterminer définitivement si cette formule représente un atome ou une fraction d'atome.

Produits entre 290° et 300°. — Poliène. — L'on obtient entre 290° et 300° le dernier produit de l'acide xanthanhydrique. Tout le soufre a été enlevé sous la forme de sulfide carbonique, et il reste un corps, que M. *Vœlckel* a appelé *poliène*, composé de $C^4H^8N^8$. Nous aurons à nous occuper de ce corps plus tard, et nous verrons qu'il est identique avec la mélamine de M. *Liebig*.

M. *Vœlckel* a examiné d'une manière analogue les produits de décomposition du rhodanure ammonique (1) (sulfocyanhydrate ammonique) à des températures déterminées. Les produits de la distillation de ce sel ont été étudiés précédemment par M. *Liebig*, dont les données diffèrent en quelques points des résultats de M. *Vœlckel*.

Pour préparer le rhodanure ammonique au moyen du rhodanure potassique, il a fondu du cyanure ferroso-potassique avec du soufre, repris par l'eau, précipité par la potasse, mélangé la dissolution filtrée avec la quantité nécessaire de sel ammoniac, évaporé à siccité et repris par de l'alcool concentré, qui ne dissolvait pas la majeure partie du chlorure potassique; puis il a évaporé la dissolution alcoolique. Le sel contenait bien encore un peu de chlorure potassique, dissous par l'alcool, mais qui n'exerce pas d'influence.

Le rhodanure ammonique fond à 170°, mais ne s'y décompose pas encore. M. *Liebig* prétend qu'il se décompose déjà à quelques degrés au-dessus de 100°, et que la décomposition est d'autant plus sûre et régulière qu'on élève lentement la température, à partir du moment où elle commence. Il se maintient liquide et inaltéré jusqu'à 205°, où l'on aperçoit une faible ébullition, qui dure peu de temps et qui est accompagnée d'un dégagement d'ammoniaque, puis de sulfide carbonique et de quelques autres corps dont il sera question plus bas. Cette ébullition ne tarde pas à cesser, et le sel ne se décompose plus à cette température. Quand on élève la température de quelques degrés, l'ébullition recommence, pour s'arrêter bientôt après; à 250°, la décomposition est encore incomplète, bien que le sel fondu prenne une couleur plus foncée. Ce n'est qu'entre 260° et 270° que la décomposition devient continue; le

(1) Pogg. Ann., LXI, 358.

Digitized by Google

dégagement de gaz est alors très rapide, et quand il se ralentit, on arrête l'opération.

Les produits volatils sont : au commencement, de l'ammoniaque ; puis du sulfide carbonique, du soufre, des sulfures ammoniques, du rhodanure ammonique, du cyanure ammonique ; et dans le col de la cornue, un dépôt de cristaux plumacés de sulfo-carbonate ammonique, dont une partie accompagne le gaz dans l'eau de condensation, qui en devient jaune, puis rouge au contact de l'air, ce qui est une propriété connue de ce sel.

Le résidu dans la cornue, qui est encore liquide à 260°, se fige par le refroidissement ; il contient encore beaucoup de rhodanure ammonique et quelques nouveaux corps solubles dans l'eau froide. La dissolution est jaune et laisse un corps gris sale insoluble.

On lave bien avec de l'eau froide le *résidu insoluble dans l'eau*, on rajoute l'eau de lavage à la dissolution, puis on le fait bouillir dans l'eau, qui en dissout la majeure partie et laisse un faible résidu brun.

La dissolution bouillante est jaune, et dépose pendant le refroidissement un corps jaune, *a ;* après cela elle est incolore. Si on la réduit ensuite par l'évaporation à la moitié de son volume, elle précipite peu à peu un corps blanc pulvérulent, *b ;* en l'évaporant au quart de son volume primitif, elle dépose un troisième corps pulvérulent, *c*. La dissolution contient ensuite, outre un peu de *c*, et de rhodanure ammonique, un quatrième corps cristallisable, *d*, qui se trouve du reste en plus grande abondance dans la dissolution dans l'eau froide.

1° Le corps *a* est composé de deux corps, dont l'un est blanc et l'autre jaune. On peut extraire le corps jaune en le traitant successivement par de petites quantités d'eau bouillante ; mais de cette manière on n'obtient aucun des deux sans mélange de l'autre ; le corps jaune est en plus faible proportion, le corps blanc est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Tous deux renferment environ 63 p. 100 de nitrogène et 28 p. 100 de carbone ; le jaune 4 $\frac{3}{7}$ p. 100 de soufre et 3,81 d'hydrogène, le blanc 3 $\frac{5}{7}$ p. 100 de soufre et 4,49 p. 100 d'hydrogène.

2° Sulfide alphénique, acide alphanhydrique. — On purifie le corps *b* en le redissolvant et évaporant ; il se dépose sous forme d'une poudre blanche non cristallisée, que M. *Vœlckel* envisage comme une combinaison particulière, et qu'il appelle *sulfide alphénique* (de ἀλφος blanc). Il est composé de $C^{10}H^{20}N^{20}S^2 = C^{10}H^{18}N^{20}S + \mathrm{H}S = C^{10}H^{18}N^{20}S^2 + \mathrm{H}$. Il est peu soluble dans l'eau froide et se dissout bien dans l'eau bouillante et dans l'alcool ; il fond quand on le chauffe, se décompose à une température peu supérieure au point de fusion, en donnant lieu aux produits volatils ordinaires, et laisse un corps jaune grisâtre, qui disparaît

Digitized by Google

aussi à une plus forte chaleur. Sa dissolution dans l'eau rougit faiblement le tournesol ; elle donne, avec le nitrate argentique, un précipité blanc insoluble dans les acides ; avec le sulfate cuivrique, un précipité vert blanc; avec le chlorure mercurique et le sulfate zincique, des précipités blancs, et ne précipite pas les sels plombiques.

3° Sulfide phalénique, acide phalanhydrique. — Le corps *c*, que l'on purifie par des dissolutions successives, en mettant à part la première partie qui se dépose et qui peut renfermer de l'acide alphanhydrique, a été appelé *sulfide phalénique*. Il ressemble au précédent par son aspect et ses propriétés chimiques, mais il en diffère par sa composition, qui est représentée par la formule $C^{12}H^{24}N^{24}S^{2}$, dont on devrait, selon la théorie, retrancher 1 atome de sulfide hydrique ou 1 équivalent d'hydrogène. Les produits de décomposition par la chaleur sont semblables aux précédents.

4° Sulfide phélénique, acide phélanhydrique. — On lave le corps *d* avec de l'eau, on l'exprime fortement, puis on le dissout dans l'alcool. La dissolution est jaunâtre et dépose d'abord de petits cristaux jaunâtres. Par l'évaporation spontanée, il se dépose sous forme d'une poudre cristalline. On n'a pas tiré parti des dernières portions, ne les jugeant pas assez pures. Ce corps, qui a été appelé *sulfide phélénique*, donne avec l'eau une dissolution qui rougit le tournesol et qui produit avec les sels métalliques les mêmes précipités que les deux précédents, à cette exception près, qu'elle ne précipite pas les sels zinciques. Il se compose de $C^{24}H^{28}N^{28}S^{2}$, dont il faut, comme plus haut, retrancher du sulfide hydrique ou simplement de l'hydrogène. Les produits de décomposition à la distillation sèche ressemblent à ceux des deux précédents.

Sulfide argénique, acide arganhydrique. — Si l'on continue la distillation sèche du rhodanure ammonique jusqu'à ce que la température ait atteint 300° et qu'on maintienne cette température, la décomposition devient plus complète. Les produits volatils restent les mêmes, mais le résidu est solide et doué de propriétés différentes. Le rhodanure ammonique n'est cependant point encore complétement détruit. L'eau froide extrait ce dernier, mais ne dissout pas la majeure partie du résidu, qui a une couleur gris-blanc jaunâtre. On le fait bouillir ensuite successivement dans de petites quantités d'eau, puis on réunit toutes les dissolutions et on les rapproche par l'évaporation ; elles déposent pendant le refroidissement un corps blanc cristallin, qui est un mélange d'acide phélanhydrique et d'un nouveau corps, que M. *Vœlckel* a appelé *sulfide argénique* (de ἄργος, blanc), acide arganhydrique. On exprime bien le dépôt et on le traite par l'alcool bouillant qui enlève l'acide phélanhydrique et un petit reste de rhodanure ammonique. Ce qui ne se dissout pas est repris par l'eau bouillante, après avoir été lavé avec de l'alcool froid et exprimé. La dissolution bouillante dépose ensuite pendant l'évaporation spontanée

Digitized by Google

de petits cristaux incolores qui sont l'acide arganhydrique. Cet acide fond quand on le chauffe, et se décompose à une température un peu plus élevée en donnant lieu aux mêmes produits que les précédents. La dissolution dans l'eau a une faible réaction acide; elle donne des précipités blancs avec le nitrate argentique et le chlorure mercurique, et ne précipite ni les sels cuivriques ni les sels plombiques. La composition de cet acide s'exprime par la formule $C^{16}H^{32}N^{32}S^{2}$ (cependant, comme on ne l'a pas analysé à l'état de combinaison avec un métal, il pourrait bien se faire qu'il ne contînt que la moitié du nombre d'atomes indiqués).

Tous les corps que nous venons de passer en revue, et qui sont fournis par le rhodanure ammonique, contiennent 2 at. de soufre, un nombre égal d'atomes d'hydrogène et de nitrogène, et un nombre d'atomes de carbone égal à la moitié de ce dernier. L'acide arganhydrique est la dernière combinaison sulfurée que produise le rhodanure ammonique. A la température à laquelle s'engendre l'acide arganhydrique, apparaît aussi une certaine quantité de mélamine qui ne renferme pas de soufre. La partie du résidu obtenu à 300° qui ne se dissout pas dans de petites quantités d'eau bouillante contient de la mélamine, mélangée avec un autre corps de même nature, qui n'est pas non plus sulfuré. On la fait bouillir à plusieurs reprises avec beaucoup d'eau, la première dissolution est incolore, ainsi que les suivantes; elle dépose pendant le refroidissement un corps blanc volumineux, qui ne se sépare que difficilement par la fitration, et qui se réduit à un très petit volume par la dessiccation. L'on en a obtenu 27,65 p. 100 de carbone, 68,38 de nitrogène et 3,97 d'hydrogène; ces nombres, ne correspondant pas à un rapport d'atomes exprimable en nombres entiers, semblent indiquer que ce corps est un mélange. Le peu de matière dont on pouvait disposer n'a pas permis qu'on l'étudiât d'une manière plus approfondie. La seconde et la troisième dissolution bouillantes déposent par le refroidissement de la mélamine presque pure. Le résidu insoluble en contient encore davantage; on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui extrait un corps blanc qu'on en sépare par l'ammoniaque, mais qui était en trop faible quantité pour avoir pu être examiné ultérieurement, et la potasse étendue enlève un corps jaunâtre que les acides précipitent de cette dissolution. Le résidu est de la mélamine blanche; elle a une faible teinte jaunâtre, qui paraît être due à un corps étranger (ou peut-être aussi à ce qu'elle est plus compacte que lorsqu'elle se dépose d'une dissolution dans l'eau bouillante, qui la fournit parfaitement blanche.)

La mélamine, ainsi que le polième mentionné plus haut, se dissout en très faible quantité dans l'eau bouillante et s'en dépose par le refroidissement, comme nous avons vu, sous forme d'une poudre blanche. Elle est complètement insoluble dans l'alcool et dans l'éther. A la distillation sèche,

Digitized by Google

elle donne les mêmes produits que les précédents, et laisse le corps blanc grisâtre, qui disparaît à la chaleur rouge. Elle se dissout facilement dans une dissolution bouillante de potasse caustique, et dégage de l'ammoniaque si l'on fait bouillir.

GLAUCÈNE. — L'acide arganhydrique est presque entièrement détruit à une température de 310° ou 320° ; il ne reste que des traces de rhodanure ammonique, qui finit aussi par disparaître à la longue, et c'est la mélamine qui constitue le résidu. Quand on continue à élever la température, la mélamine dégage de l'ammoniaque et laisse le corps blanc-grisâtre, cité plus haut, auquel on a donné le nom de *glaucène*. Un atome de mélamine, $= C^4H^8N^8$, perd 1 équivalent d'ammoniaque, $\ddot{N}\,\dot{H}^3$, et laisse $C^4H^2N^6$, qui est la formule du glaucène. Ce dernier disparaît à une température supérieure en produisant de l'acide cyanhydrique, du cyanogène et du gaz nitrogène.

Quand le rhodanure ammonique se décompose entre 260° et 270°, il produit de l'ammoniaque qui s'échappe, et de l'acide rhodanhydrique qui reste, mais qui se scinde au moment de sa formation en acide xanthanhydrique et en acide cyanhydrique qui s'unit à l'ammoniaque pour former du cyanure ammonique. Pendant que le rhodanure ammonique continue à se décomposer (et dont l'ammoniaque mise en liberté donne lieu à la formation de sulfure ammonique et de sulfo-carbonate ammonique), l'acide xanthanhydrique se décompose aussi, produit le corps jaune que nous avons désigné plus haut par *a*, puis il dégage une plus grande abondance de sulfide carbonique et de soufre, et donne naissance à l'acide arganhydrique. On peut expliquer sommairement la formation de la mélamine en supposant que 4 at. d'acide rhodanhydrique perdent 4 at. de sulfide carbonique, le reste est un atome de mélamine.

M. *Vœlckel* a fait observer que le mélam de M. *Liebig* est probablement un mélange de mélamine et de glaucène, ce qui paraît fort plausible. Il prétend également que le mellan et l'acide mellanhydrique ne sont que des mélanges analogues. Ceci peut être applicable au mellan brut ; mais, ainsi que je l'ai dit en traitant du mellan, nous ne devons tirer aucune conclusion sur la nature du mellan quand il est à cet état ; cela ne peut se faire qu'à l'égard du corps qui est contenu dans les mellanures : en agissant autrement on fait simplement la critique d'un produit brut.

M. *Vœlckel* (1), dans un mémoire postérieur, a étudié de plus près le corps qu'il avait désigné précédemment par polière, et il a trouvé qu'il est identique avec la mélamine. Nous avons vu que le polière se dissout en faible quantité dans la potasse caustique froide. Sous l'influence de l'ébullition elle en dissout davantage, mais il se dégage de l'ammoniaque.

(1) Pogg. Ann., LXII, 90.

Digitized by Google

Quand la lessive est concentrée, elle en dissout beaucoup, mais le polième se décompose. Avec les acides il joue au contraire le rôle d'une base faible, il s'y dissout et en est précipité par l'eau. Ce précipité cependant est un sel basique d'où l'on peut extraire l'acide au moyen d'un alcali. Si l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique anhydre sur de la mélamine parfaitement sèche, l'acide est absorbé et l'on obtient du chlorhydrate de mélanine, après avoir enlevé l'excès d'acide chlorhydrique par un courant d'air sec. Dans deux expériences, 100 p. de mélamine ont absorbé 28,256 p. d'acide chlorhydrique, ce qui conduit pour le poids atomique à 1597,7. D'après cela, il est évident que la formule du polième $C^4H^8N^8$, qu'on avait calculée précédemment, ne représente que les 2/3 de 1 atome et qu'elle doit être remplacée par $C^6H^{12}N^{12}$, dont le poids atomique est 1575,96, ce qui s'accorde parfaitement avec la mélamine de M. *Liebig*. Quand on la fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique étendu, elle n'en est pas altérée; mais si l'acide est concentré, elle lui cède 2 équivalents d'ammoniaque et s'empare de 2 at. d'eau, d'où il résulte de l'amméline, qui est $C^6 H^{10} N^{10} O^2$. M. *Vœlckel* a trouvé pour ce corps la même composition que M. *Liebig* avait signalée antérieurement.

L'amméline est précipitée par l'ammoniaque, de la dissolution acide qui renferme le chlorhydrate d'amméline, sous forme d'une masse blanche volumineuse, dont les propriétés s'accordent avec les données de M. *Liebig*.

Quand on arrose l'amméline avec des oxacides concentrés, tels que l'acide sulfurique ou l'acide nitrique, elle échange 3 at. simples d'ammoniaque contre 3 atomes d'eau et donne naissance à l'ammélide, $C^6H^9N^9O^3$, de M. *Liebig*, dont il conviendrait de doubler l'atome, car l'on ne rencontre guère des nombres impairs d'hydrogène et de nitrogène dans les poids atomiques de combinaisons organiques qui ont été déterminés exactement.

Si l'on prolonge l'action de ces acides sur l'ammélide, cette dernière échange encore 3 at. simples d'ammoniaque contre 3 at. d'eau, et se convertit en acide cyanurique $C^6H^6N^6O^6$.

Le nom de polième ne doit pas être conservé, mais doit être échangé contre celui de mélamine, et cela non seulement parce que celui-ci est plus ancien, mais parce que le mot polième représente le nom d'un radical, tandis que ce corps est une de ces bases dans lesquelles l'ammoniaque est copulée avec un corps nitrogéné $= \cancel{N}H^3 + C^6H^6N^{10}$.

Il a aussi soumis le mélam de M. *Liebig* à un nouvel examen ; il a obtenu, par l'analyse, un résultat semblable au sien et qui correspond, à la rigueur, à la formule $C^6H^9N^{11} = C^{12}H^{18}N^{22}$; mais en traitant le mélam par l'eau bouillante, il en a extrait un corps qui se déposait par le refroidissement sous forme d'une poudre blanche, qui a conduit par l'analyse à la formule $C^{12}H^{21}N^{23}$, dont les nombres impairs semblent indiquer un mélange, qu'il

Digitized by Google

suppose formé de mélamine et d'un corps composé de $C^6H^{10}N^5$ et qu'il appelle ammélène.

Le résidu qu'il a obtenu après avoir soumis le mélam à plusieurs reprises à l'action de l'eau bouillante, était un corps blanc qu'il a désigné par *albène*; il est composé de $C^{12}H^{18}N^{20}O^3$, et se convertit en ammeline par une ébullition prolongée dans une dissolution étendue de potasse.

M. *Vœlckel* n'est point content des noms d'albène et d'ammélène, et me propose de les changer dans un de mes rapports annuels. Quant à l'albène, je ferai observer que la terminaison *ène*, qui distingue un radical ternaire, n'est pas bien choisie dour désigner un corps qui contient 3 at. d'oxygène. Si l'on suppose un radical ternaire de la forme $C^{12}H^{18}N^{20}$, le nom d'albène pourrait s'appliquer à lui, et la combinaison qu'il forme avec l'oxygène serait l'oxyde albénique. S'il ne s'agit que de lui donner un nom empirique, on peut l'appeler albine, attendu que la terminaison *ine* n'entraîne aucune idée déterminée. Quant à l'ammélène, il convient mieux d'attendre pour lui chercher un nom, car jusqu'à présent il est encore trop problématique.

Lorsqu'on fait bouillir la mélamine dans une lessive de potasse étendue, elle s'y dissout lentement et dégage de l'ammoniaque; la dissolution est un peu colorée et dépose, après l'évaporation par l'ébullition, un sel cristallisé et souillé par un peu de mélamine inaltérée. Quand on sature l'eau-mère avec de l'acide acétique, elle précipite l'ammeline.

Le sel potassique est formé de cyanurate potassique et du sel potassique d'un autre acide que M. *Liebig* (1) a signalé, préparé et analysé précédemment, mais auquel il n'a pas donné de nom. Si l'on mélange une dissolution saturée de ce sel avec un acide, l'acide organique se précipite en masse blanche, soluble dans l'eau et l'alcool bouillants, d'où il cristallise en aiguilles blanches et brillantes. Sa dissolution a une réaction acide et précipite le nitrate argentique. M. *Vœlckel*, en s'appuyant sur les résultats analytiques de M. *Liebig*, a calculé pour cet acide la formule $2\dot{H} + C^8H^2N^{10}O^2$, et pour le sel argentique $2\dot{A}g + C^8H^2N^{10}O^2$. M. *Liebig* croyait pouvoir négliger l'hydrogène; mais M. *Vœlckel* le considère comme un élément essentiel de l'acide, d'après un examen attentif du phénomène de la métamorphose. Il est évident que cet acide est un de ces acides copulés dans lesquels 1 at. de la copule est combiné avec 2 at. d'acide ou d'un de ses sels.

Oxysulfide cyanique. — M. *Vœlckel* (2) a fait de nouvelles recherches sur le corps jaune que le chlore précipite d'une dissolution de rhodanure potassique concentrée et froide (Rapport 1843, p. 51). Il l'a appelé *oxysulfide cyanique*, et a trouvé que lorsqu'on le broie avec une dissolution

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIII, 98.
(2) Pogg. Ann., LXII, 607.

Digitized by Google

concentrée de potasse caustique, qu'on ajoute ensuite une plus grande quantité d'eau, puis qu'on précipite la dissolution claire par de l'acétate plombique, en y versant ensuite de l'acide acétique de manière à donner une réaction acide, on obtient une combinaison plombique jaune brunâtre, qui, après la dessiccation, renferme 45,95 à 46,23 p. 100 de plomb et 10,55 p. 100 de carbone. Ces résultats s'accordant bien avec la formule $2\,Pb + C^8N^8S^8O$, M. *Vœlckel* en conclut que le nombre relatif d'atomes qu'il avait signalé auparavant (Rapport 1843, p. 52) était exact. Malgré tout cela, ce corps est cependant un mélange qui est mis en évidence par la réaction de la potasse qu'on connaît depuis longtemps. La raison qui fait qu'on l'obtient toujours d'une composition identique est que les corps qui concourent à le former, se produisent toujours dans la même proportion. M. *Vœlckel* croit pouvoir affirmer qu'il est un mélange de $C^4H^2N^4S^5$ et de $C^4H^2N^4\,\begin{matrix}O\\S^3\end{matrix}$; il paraît, d'après le dernier terme, qu'il adopte les idées métaleptiques et qu'il admet que 1 at. d'oxygène représente 1 at. de soufre. Au fond ce n'est qu'une hypothèse qui repose sur les rapports des atomes et que le calcul permet, mais qui pourrait être réellement très différente. Il est évident qu'il existe un oxyde dans la combinaison sulfurée, mais l'on ne sait pas quel est le radical de cet oxyde. L'on a indiqué plus haut que ce corps est combiné avec 2 at. de plomb, et l'on aurait commis une erreur dans le calcul si l'un des atomes de plomb était combiné sous forme d'oxyde au corps oxygéné, tandis que l'autre atome est combiné avec la combinaison sulfurée. Dans des cas aussi compliqués, il ne faut pas accorder trop de foi à une coïncidence apparente.

Il a trouvé (1) en outre que le chlore gazeux n'attaque pas l'acide xanthanhydrique froid; mais si l'on opère à la chaleur du bain-marie, il se dégage de l'acide chlorhydrique, du chlorure sulfurique et du chlorure cyanique, et il reste une masse chlorée rouge-brun, qui ne présente pas toujours la même composition. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et se dissout bien dans une lessive potassique bouillante. Il se forme en outre une faible quantité d'un corps blanc soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau et dont il a fait trois analyses qui l'ont conduit à la formule $C^{10}H^6N^{10}S^6Cl^2$.

Peut-être que plusieurs des lecteurs de ce Rapport trouveront que je me suis arrêté bien longtemps à ces recherches, dont plusieurs points n'ont pas encore été suffisamment étudiés pour pouvoir être définitivement admis comme certains; mais des recherches qui offrent des séries aussi complètes sont d'une importance bien plus grande pour la science que les découvertes fortuites de combinaisons nouvelles. La science doit donc une grande reconnaissance à M. *Vœlckel* pour l'accomplissement d'un travail aussi pénible et qui a fourni des éclaircissements si importants.

(1) Pogg. Ann., LXVII, 105.

Digitized by Google

Pour terminer, j'inscrirai ici la composition centésimale des nouvelles combinaisons qui ont été analysées et qui ont reçu des noms, n'ayant indiqué que les formules dans ce qui précède. En les mettant ainsi en regard les unes des autres on en facilite la comparaison :

	ACIDE mélanhydriq.		ACIDE porranhydr.		ACIDE phaianhydr.		ACIDE xutanhydr.		ACIDE leucanhyd.	
	At.	Analyse.	At.	Analyse.	At.	Analyse.	At.	Analyse.	At.	Anal.
Carbone. .	7	21,13	3	22,22	8	23,86	10	23,34	6	25,17
Hydrogène.	8	2,07	4	2,48	10	2,50	14	2,72	10	3,49
Nitrogène .	8	28,19	4	35,19	12	41,69	18	48,94	18	48,87
Soufre. . .	6	48,6	2	40,11	4	31,95	4	25,00	2	22,47
Poids atom.		2432,8		1002,67		2418,08		3218,32		1790,53

	ACIDE alphanhyd.		ACIDE phalanhyd.		ACIDE arganhyd.		MÉLAMINE (Poliéne).		GLAUCÈNE.	
	At.	Analyse.	At.	Analyse.	At.	Analyse.	At.	Analyse.	At.	Anal.
Carbone. .	10	24,80	14	25,78	16	26,10	6	28,60	4	35,85
Hydrogène.	20	4,13	28	4,29	32	4,34	12	4,77	2	1,49
Nitrogène .	20	57,79	28	60,09	32	60,81	12	66,63	6	66,66
Soufre. . .	2	13,28	2	9,84	2	8,75	—	—	—	—
Poids atom.		3028,51		4078,74		4604,23		1575,96		837,98

Décomposition des rhodanures par la distillation sèche. — M. *Gerhardt* (1) a communiqué à l'Académie des sciences de Paris, par l'intermédiaire de M. *Dumas*, un tableau qui expose les phénomènes de décomposition des rhodanures dans toute leur simplicité. Il fait observer en commençant, que cette étude l'a conduit à découvrir plusieurs erreurs qui se sont propagées dans tous les traités de chimie, et embrouillent singulièrement l'histoire de ces corps. Il passe ensuite à l'exposition des faits, que je passerai sous silence, parce que M. *Vœlckel* (2), dont les résultats mentionnés plus haut ne s'accordent point avec les siens, a fait quelques expériences pour contrôler ses données sur la décomposition de quelques rhodanures à bases fixes, et a trouvé que ces données sont entièrement dénuées de fondement, d'où il a conclu que l'étude de M. *Gerhardt* était de ce genre léger qui se fait sur la table à écrire, et qui produit des théories de probabilité comme conséquences d'investigations par la voie de l'expérience, ce qui entraîne nécessairement un *cave* à la suite des expositions théoriques des personnes qui procèdent de cette manière. Quand on a donné une fois une fiction pour une vérité démontrée, on doit s'attendre plus tard à être suspecté sur toutes choses.

(1) Comptes-Rendus, 1844, 1er sem., p. 158.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 106.

Digitized by Google

Combinaisons du sulfide urénique. — M. *Voelckel* (1) a aussi fait connaître ses opinions sur les combinaisons du sulfide urénique avec le soufre et avec les sulfo-bases. C'est plutôt une exposition de la véritable nature, selon lui, de quelques combinaisons, qu'on ne classait pas dans cette catégorie, telles que le flavéane, qui se compose de 2 at. de sulfide urénique, et de 1 at. de sulfide hydrique; le rubéane, qui est formé de 1 at. de chacun de ces corps, dans la supposition que le sulfide urénique soit $C^2H^2N^2S$. Il a appelé *bisulfide urénique* le corps que j'ai désigné par *sulfide urénique*, et il change le nom de hydranzothine de M. *Zeise* (Rapport de 1844, p. 54) contre celui de *bisulfhydrate cyanique*. L'on trouvera dans le Mémoire les raisonnements qui servent de base à cette manière de voir; je ne peux pas entrer ici dans plus de détails sur ce sujet.

Ozone produit par voie chimique. — M. *Schœnbein* (2) a publié plusieurs expériences sur la production de l'ozone par la voie chimique pure. Il introduit des morceaux de phosphore dans de grands flacons humides à l'intérieur, en ayant soin que le phosphore ne vienne pas en contact avec l'eau, et expose ces flacons imparfaitement bouchés à une température de 12° à 14°. Si la température est plus élevée que 15°, le phosphore pourrait finir par s'allumer, et au-dessous de 12° l'action est trop lente. Aussitôt que l'air, dans les flacons, décolore le papier de tournesol, on retire le phosphore, et l'on rince soigneusement les flacons avec de l'eau pour enlever complétement l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique nouvellement formés; puis l'on verse dans l'un des flacons une dissolution d'iodure potassique, qu'on fait passer successivement dans tous les flacons, jusqu'à ce que l'odeur d'ozone ait entièrement disparu; la dissolution devient brune en vertu de l'iode mis en liberté. Après avoir lavé les flacons avec un peu de potasse caustique pour enlever l'iode, et ensuite avec de l'eau, on prépare de nouveau de l'air ozonisé, et l'on emploie la même dissolution d'iodure potassique pour en absorber l'ozone. On continue cette opération jusqu'à ce que la dissolution devienne incolore.

M. *Schœnbein* croyait que cette dissolution, qui est neutre, était de l'ozonure potassique; mais elle déposait pendant l'évaporation une poudre blanche (iodate potassique), devenait alcaline, et laissait enfin comme résidu un sel un peu alcalin, dont les réactions prouvaient la présence d'iodate potassique. Il n'a point essayé d'extraire, par exemple, par l'alcool la partie qui n'était pas de l'iodate potassique; mais il a traité ce sel,

(1) Pogg. Ann., LXIII, 96.

(2) Archives de l'Électricité, n° 15, p. 333. Pogg. Ann., LXIII, p. 523, et Ueber die Erzeugung des Ozons auf chemischem Wege, von C. F. Schœnbein. Basel 1844, p. 88-95.

Digitized by Google

tel qu'il l'a obtenu, par les acides, qui en dégageaient une odeur piquante qui rappelait à la fois le brome et l'iode, mais point celle de l'ozone. Ce gaz odorant décolorait le papier de tournesol, faisait passer au bleu du papier enduit d'un mélange d'amidon et d'iodure potassique, et était considéré comme étant de l'ozone.

Cette expérience ne prouve rien; car si le sel est un sel haloïde, l'acide avec lequel on le met en contact doit dégager un hydracide et non un corps halogène. S'il renfermait une quantité appréciable d'iodate potassique, il est possible que l'hydracide ait été décomposé sous l'influence de l'acide iodique, et alors s'il s'est formé une combinaison d'un corps halogène, la dissolution a dû renfermer de la potasse, dont l'oxygène a dû donner lieu à la formation de l'acide iodique.

Il a trouvé plus tard que la combustion, en général, produit de l'ozone. Si l'on fait passer un mélange d'air et de vapeur d'éther sur de l'éponge de platine chauffée dans un appareil convenable pour permettre de recueillir l'eau qui se forme, cette dernière contient un corps qui jouit de propriétés décolorantes, qui suroxyde les oxydes inférieurs et l'acide sulfureux, qui colore en jaune l'acide sulfindigotique, qui précipite le soufre de l'hydrogène sulfuré, et qui dissout le mercure métallique. On arrive au même résultat en employant de l'hydrogène au lieu de vapeur d'éther. Du papier enduit d'un mélange humide d'amidon et d'iodure potassique devient bleu quand on le tient au-dessus de la flamme d'oxydation du chalumeau; cela n'a pas lieu avec la flamme de réduction; s'il était bleu auparavant, la couleur bleue disparaît.

Il reste encore toujours à obtenir ce corps problématique dans une combinaison qui permette de le comparer avec d'autres corps de même nature, et de déterminer plus exactement ses propriétés chimiques. La production de l'ozone, conjointement avec celle d'oxygène, à l'aide d'une forte pile hydro-électrique, serait le moyen le plus sûr pour l'obtenir en quantité un peu considérable, et l'on pourrait de cette manière, sinon sans frais, s'en procurer du moins une quantité suffisante pour pouvoir être étudiée avec fruit.

MÉTAUX. — COMBINAISONS DES MÉTAUX AVEC L'HYDROGÈNE. — Dans le Rapport de 1843, p. 74, j'ai mentionné le fait signalé par M. *Dupasquier*, que lorsqu'on dissout du fer dans de l'acide sulfurique, on obtient du gaz hydrogène mélangé avec de l'hydrogène ferré; et dans le Rapport de 1844, p. 75, on trouve les expériences de M. *Meurer* sur la formation de l'hydrogène bismuthé. Ces données ont été complétement récusées par MM. *Frebenius* (1) et *Schlossberger*, qui ont entrepris de nouvelles recherches sur ce sujet. Ils sont bien arrivés au même résultat que M. *Du-*

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 413.

Digitized by Google

pasquier en présentant un fragment de porcelaine à la flamme du gaz; mais en faisant passer le gaz préalablement à travers de l'eau dans deux flacons successifs, puis dans un long tube garni de coton humide, ils n'y ont pas trouvé trace de fer; en revanche ils ont trouvé du fer dans l'eau de lavage du gaz, particulièrement dans celle du premier flacon, et même en faible quantité dans la première moitié du coton dans le tube, ce qui est une preuve évidente d'une vapeur ténue, qui est entraînée pendant la dissolution. Le gaz brûlait avec une flamme verte. Quand le tube par lequel le gaz s'échappait était large, on n'obtenait point de tache sur la porcelaine; mais en l'étirant en une pointe, il se formait une tache d'autant plus grande que l'ouverture était plus petite; cette tache était d'un jaune rouge, exempte de fer, et contenait de l'acide phosphorique et de l'oxyde phosphorique. Le gaz troublait des dissolutions métalliques en les traversant, et le précipité qui se produisait renfermait du phosphure et du sulfure métallique, mais pas trace de fer. Cette expérience prouve donc, 1° que le fer ne forme pas de combinaison gazeuse avec l'hydrogène, et 2° que lorsque le fer qu'on dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique renferme du phosphore, ce dernier se dégage en grande partie sous forme d'hydrogène phosphoré.

Ils ont aussi confirmé le résultat qu'a obtenu M. *Meurer*, mais non la conséquence qu'il en a tirée; car la tache qui se formait sur la porcelaine ne contenait pas de bismuth, mais de l'antimoine, qui se rencontre souvent dans le bismuth du commerce. Le chlorure bismuthique pur, mélangé avec du zinc et de l'acide sulfurique étendu, ne produisait pas trace de dépôt métallique sur de la porcelaine.

Ils ont en outre constaté les données de M. *Meurer* et de M. *Mosander*, sur la réaction à laquelle le sulfure antimonique et le sulfide arsenieux, récemment précipités, donnent lieu dans l'essai de Marsh (Rapport 1844, p. 75).

Réduction des chlorures métalliques par l'hydrogène. — M. *Péligot* (1) a attiré l'attention sur la facilité avec laquelle l'hydrogène réduit les chlorures métalliques sous l'influence d'une température élevée. Le chlorure ferreux, par exemple, est ramené à l'état de fer filamenteux, compacte et malléable, presque d'un blanc d'argent. Cette opération fournit une méthode excellente pour préparer des métaux à un état de pureté chimique parfait; car, bien que l'oxyde métallique se réduise facilement par l'hydrogène, il n'est pas si aisé de se procurer par la précipitation un oxyde d'une pureté aussi absolue qu'un chlorure par la cristallisation. Le chlore se sépare d'un certain nombre de métaux avec une beaucoup plus grande facilité que l'oxygène; j'ai remarqué (2), par exemple, que

(1) L'Institut, n° 562, p. 329.

(2) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 205.

Digitized by Google

lorsqu'on chauffe du chloride chromique au rouge obscur dans un courant d'hydrogène sec, il se convertit en chlorure chromique, et que si on le porte en pleine ignition, à une température que le verre peut encore supporter sans fondre, le chlorure se réduit à l'état de chrôme métallique. D'un autre côté, l'hydrogène réduit l'oxyde argentique à 100°, tandis que le chlorure argentique n'est réduit qu'à la température où il fond, et cela même lentement et difficilement. Ce n'est qu'à la chaleur rouge que la réduction s'opère plus rapidement.

Action du soufre sur des dissolutions métalliques.—M. *Freundt* (1) a fait quelques expériences sur l'action des fleurs de soufre, bien lavées, sur les dissolutions de quelques métaux. Il a trouvé qu'en chauffant et agitant du nitrate argentique neutre avec du soufre, il se forme du sulfure argentique et de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il se trouve dans la liqueur une certaine portion d'acide libre. Si l'on sature l'acide exactement, la formation de sulfure argentique recommence. Le nitrate mercureux produit aussi du sulfure; mais le soufre n'agit pas sur le sel mercurique. Le soufre précipite du sulfure plombique dans de l'acétate plombique basique, jusqu'à ce que ce sel devienne neutre. Il décompose aussi les sels d'étain, mais on n'a pas indiqué s'il s'agit de sels stanneux ou de sels stanniques. Un excès d'acide arrête la réaction. Les sels de cuivre, de fer et de zinc n'en sont pas altérés, ni le chlorure bismuthique, ni le tartre antimonié, ni même le chlorure aurique.

Production des couleurs de Nobili sur des métaux. — M. *Becquerel* maj. (2) a communiqué quelques moyens à l'aide desquels on peut, par le courant électrique, recouvrir des métaux de pellicules d'oxydes qui présentent les couleurs de Nobili; je dois renvoyer au Mémoire pour les détails. Il a aussi fait une foule d'expériences (3) sur la précipitation des métaux les uns sur les autres, soit par le courant électrique, soit sans le concours de ce dernier, et a trouvé que la meilleure manière d'obtenir une couche solide de métal précipité, est d'employer ce métal sous la forme de chlorure double avec le potassium ou le sodium. On trouvera dans le Mémoire les détails de ses expériences, qui s'étendent sur la plupart des métaux qui se laissent réduire par ce procédé.

Précipitation du laiton sur d'autres métaux. — M. *Jacobi* (4) a donné la description d'un moyen à l'aide duquel on peut, par voie hydro-électrique, recouvrir un métal d'une couche de laiton. Le métal à recouvrir sert d'électrode négatif dans une dissolution concentrée de cyanure

(1) Archiv. der Pharm., XXXIX, 286.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 65.
(3) Comptes-Rendus, 1844, 1er sem., p. 449.
(4) Pogg.-Ann., LXII, 230.

Digitized by Google

potassique, tandis que l'électrode positif est de cuivre. Le cuivre ne tarde pas à se dissoudre dans le liquide, et même en quantité suffisante pour recouvrir le pôle négatif. Dès qu'on aperçoit du cuivre sur ce dernier, on remplace l'électrode positif par une lame de zinc qui commence immédiatement à se dissoudre. Pendant que le cuivre se dépose peu à peu sur l'électrode négatif, il s'y dépose aussi du zinc, et la couleur de la couche devient jaune. On peut ensuite, pour obtenir une couche plus épaisse, remplacer l'électrode positif par une lame de laiton. Du reste, on peut aussi bien commencer par le zinc, et le remplacer ensuite par du cuivre. La couleur du laiton peut être modifiée à volonté, selon qu'on précipite plus ou moins de l'un ou de l'autre de ces deux métaux.

Composition de quelques hydrates métalliques. — M. *Schaffner* (1) a publié quelques analyses d'hydrates métalliques. Il séchait ces hydrates à 100°, et déterminait l'eau, soit par la perte à la calcination, soit en la recueillant dans du chlorure calcique.

L'*hydrate chromique*, précipité par l'hydrate potassique d'une dissolution bouillante de chloride chromique, a donné 30,46 à 30,76 p. 100 d'eau $= \dddot{\mathrm{Cr}} + 4\dot{\mathrm{H}}$, qui en contient 30,62 p. 100. Quand on précipitait l'oxyde à froid par la potasse, qu'on l'y dissolvait, et qu'on le précipitait ensuite par l'acide chlorhydrique, ou bien qu'on le précipitait directement par l'ammoniaque, il contenait 35,27 à 35,93 p. 100 d'eau $= \dddot{\mathrm{Cr}} + 5\dot{\mathrm{H}}$, qui renferme 35,94 p. 100. Après la dessiccation sur l'acide sulfurique, il en contenait près de 6 atomes. (Comparez le Rapport 1842, p. 59.)

L'*hydrate manganique*, obtenu en exposant à l'air l'hydrate manganeux jusqu'à ce que l'oxydation soit complète, contenait 9,70 p. 100 d'eau; 9,34 p. 100 correspond à $\dddot{\mathrm{Mn}}^2\ \dot{\mathrm{H}}$. Celui qu'on obtient en précipitant le sulfate manganeux à l'aide de l'ébullition par l'hypochlorite sodique, contenait 6,46 p. 100 d'eau, $= \dddot{\mathrm{Mn}}^3\ \dot{\mathrm{H}}$. qui en renferme 6,38.

L'*hydrate manganoso-manganique*, qui se précipite par l'oxydation lente d'une dissolution de chlorure manganeux mélangée avec du sel ammoniac et de l'ammoniaque, a donné 20,22 à 20,75 p. 100 d'eau; $\dddot{\mathrm{Mn}}\ \dot{\mathrm{H}}^2$ en contient 20,36.

L'*hydrate bismuthique* n'a pas pu être obtenu exempt d'acide nitrique ou de chlorure bismuthique (Voyez plus loin sous la rubrique *Oxydes du bismuth.*)

L'*hydrate cadmique* est représenté, d'après ses expériences, par $\dot{\mathrm{Cd}}\ \dot{\mathrm{H}}$.

L'*hydrate stanneux*, précipité par le carbonate potassique, séché à

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 168.

Digitized by Google

100°, et chauffé dans un courant de gaz acide carbonique, a donné 6,40 p. 100 d'eau. $\dot{S}n^2\dot{H}$ en contient 6,3 p. 100.

L'*hydrate stannique*, préparé au moyen de l'acide nitrique, n'a donné dans cinq expériences que 8 p. 100 d'eau, ce qui s'approche de $\dot{S}n^3\dot{H}^2$. Après avoir été séché à 100°, il n'en a donné que 5,12 p. 100; $\dot{S}n^2\dot{H}$ suppose 5,67 p. 100 d'eau. (Voyez plus bas les expériences de M. *Frémy* sur les oxydes de l'étain.)

L'*hydrate plombique*, précipité de l'acétate plombique par la potasse, a fourni 3,6 p. 100 d'eau. $\dot{P}b^2\dot{H}$ en contient 3,73 p. 100.

L'*hydrate ferrique*, précipité par la potasse ou par l'ammoniaque, renferme 10,31 p. 100 d'eau $= \dot{F}e\dot{H}$. Celui qui se forme par l'oxydation du fer métallique dans de l'eau aérée, est comme on sait $2\dot{F}e + 3\dot{H}$.

La composition de l'*hydrate cobaltique* est représentée par $\dot{C}o\dot{H}$.

L'*hydrate niccolique* a donné 23,4 à 24,09 p. 100 d'eau. 24,17 p. 100 correspondent à la formule $\dot{N}i^4\dot{H}^5$.

L'*hydrate cuivrique* est $\dot{C}u^{II}\dot{H}$. L'oxyde brun qui se précipite par l'ébullition avec un excès de potasse, a donné dans plusieurs analyses 4,8 p. 100 d'eau, ce qui correspond assez exactement à $\dot{C}u^4\dot{H}$.

L'*hydrate mercurique*, précipité par la potasse caustique d'une dissolution de chlorure mercurique, contenait 19,96 à 20,5 p. 100 d'eau, $= \dot{H}g\dot{H}^3$, qui en suppose 20,45. Il est assez curieux que le plus souvent on l'ait obtenu à l'état anhydre.

L'*hydrate argentique*, après avoir été séché à 50°, paraît renfermer $\frac{1}{3}$ d'atome d'eau. Il aurait été plus convenable de le sécher sur de l'acide sulfurique; car la quantité d'eau qu'il contient à 50° peut n'être qu'accidentelle et ne dépendre que de la durée de la dessiccation.

L'*hydrate antimonique* a été préparé en précipitant le soufre d'une dissolution de sulfure antimonique dans la potasse caustique par du sulfate cuivrique, et ensuite l'oxyde antimonique par l'acide acétique. Il contenait 10,9 à 11,2 p. 100 d'eau; $\dot{S}b\dot{H}^2$ en renferme 10,52 p. 100.

Tétrasulfure ammonique. — M. *Fritzsche* (1) a décrit un nouveau degré de sulfuration cristallisé de l'ammonium, qui contient 4 at. de soufre. Pour l'obtenir, on fait passer alternativement dans l'eau-mère qui a déposé le pentésulfure (Rapport 1842, p. 56) du gaz ammoniac et de l'hydrogène sulfuré, en maintenant la liqueur aussi froide que possible; au bout d'un certain temps elle se prend en masse cristalline jaune-soufre. En chauffant ensuite légèrement, de manière à dissoudre les cristaux et abandonnant la dissolution à un refroidissement lent, la nouvelle com-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXII, 313.

Digitized by Google

binaison se dépose en cristaux d'une ou deux lignes de largeur et d'une belle couleur jaune-soufre. Les cristaux conservent leur transparence tant qu'ils sont dans la liqueur, ou si on les place dans une atmosphère de sulfure ammonique, après les en avoir retirés; sans cette précaution ils deviennent immédiatement opaques par la perte de sulfure ammonique qui s'évapore, et par la formation de sulfures supérieurs et plus rouges. A la longue la surface n'est plus recouverte que de soufre. D'après l'analyse ils contiennent 22,0 p. 100 d'ammonium et 78,0 de soufre = $\ddot{N}H^4S^4$. Ils sont anhydres et se dissolvent très facilement dans l'eau. On peut conserver une dissolution concentrée sans qu'elle s'altère; mais une dissolution étendue dépose du soufre. La quantité de soufre qui se précipite est très variable et dépend probablement du degré de dilution. Le précipité est moux et glutineux; M. *Fritzsche* croit que le soufre s'y trouve à l'état de S_7, ce qui paraît assez probable, puisque peu à peu il se solidifie et passe à l'état de soufre cristallisé ordinaire. Il est possible néanmoins que la glutinosité soit due à une autre cause; si la dissolution renferme de l'ammoniaque mise en liberté, il doit se former de l'hydrogène sulfuré, qui produit avec le soufre une masse visqueuse qui s'agglutine aux doigts comme la térébenthine, mais qui peu à peu laisse échapper l'hydrogène sulfuré et se solidifie. Le tétrasulfure se dissout facilement dans de l'alcool privé d'air; quand la dissolution vient en contact avec l'air, elle absorbe de l'oxygène, dépose du soufre à l'état cristallin et donne lieu en même temps à un nouveau produit doué d'une odeur aromatique, mais qui n'a pas encore été examiné. Sous l'influence de la chaleur il dégage du sulfure ammonique, $\ddot{N}H^4S$, et laisse un résidu de soufre sans que la masse entre en fusion; à la longue le soufre devient liquide, mais le sulfure qui est encore inaltéré conserve la forme solide. M. *Fritzsche* prétend qu'il se forme en même temps un sublimé cristallin de sulfhydrate ammonique; ce qui, toutefois, ne peut avoir lieu que s'il y a de l'ammoniaque mise en liberté.

Les essais qu'on a faits de préparer des sulfures inférieurs à l'état cristallisé n'ont pas réussi. Les cristaux qu'on obtenait étaient du sulfhydrate ammonique en grandes lames incolores et anhydres. Une dissolution de disulfure n'a produit que du tétrasulfure cristallisé, ce qui semble indiquer qu'on ne peut pas, en présence de l'eau, faire cristalliser des sulfures inférieurs.

Sulfure calcique. — On se rappelle que j'ai préparé (Rapport 1843, p. 61) du sulfure calcique en chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène sulfuré, de la chaux vive provenant de la calcination de marbre de Carrare; que ce sulfure calcique était formé de petits grains rougeâtres, qui se sont conservés pendant plusieurs mois sans s'altérer, dans un flacon rempli d'eau bouillie et bouché hermétiquement. Cette expérience a dé-

Digitized by Google

terminé M. H. *Rose* (1) à préparer du sulfure calcique en chauffant de la chaux pure dans un courant d'hydrogène sulfuré, et à traiter le produit obtenu à plusieurs reprises par de l'eau privée d'air par l'ébullition. Il n'a obtenu finalement que de l'eau de chaux, et le résidu se dissolvait dans l'acide chlorhydrique sans dégagement d'hydrogène sulfuré, ce qui prouve que le sulfure calcique qu'on arrose successivement avec de nouvelle eau, produit de la chaux et du sulfhydrate calcique.

Phosphure calcique. — M. *Paul Thénard* (2) a examiné la formation du phosphure calcique, et a expliqué d'une manière très satisfaisante ce qui se passe pendant la réaction du phosphore sur de la chaux en incandescence et à l'abri du contact de l'air. M. *Thénard* a fait passer des vapeurs de phosphore sur de la chaux dans un appareil convenable, et il a déterminé l'augmentation de poids de la chaux, qui correspond à un équivalent de phosphore pour 2 at. de chaux. Pour arriver à connaître le groupement des éléments dans cette combinaison, il en dissolvait un poids donné dans de l'acide chlorhydrique, qui donnait lieu à un dégagement d'hydrogène phosphoré, non spontanément inflammable, et à un dépôt d'hydrure de phosphore solide. La dissolution acide, mélangée avec de l'ammoniaque, a déposé du phosphate calcique dont il a déterminé le poids. Il a traité en outre la même quantité de phosphure calcique par de l'acide chlorhydrique; puis, lorsqu'il ne se dégageait plus d'hydrogène phosphoré, il a converti l'hydrure de phosphore précipité en acide phosphorique, au moyen d'acide nitrique. L'ammoniaque a produit ensuite dans cette dissolution exactement deux fois plus de phosphate calcique que dans la dissolution dans l'acide chlorhydrique seul. Or, comme les expériences sur l'hydrogène phosphoré liquide ont fait connaître qu'il se scinde de telle façon que 5 at. de $\cancel{P}H^2$ donnent naissance à 3 at. de $\cancel{P}H^3$ et à 1 at. de $P^2\cancel{H}$, on a pu calculer le poids du phosphore qui s'était échappé à l'état de gaz.

Il résulte de tout cela que 14 at. de chaux et 7 équivalents de phosphore produisent une combinaison ou un mélange formés de 2 at. de phosphate calcique neutre et 5 at. de phosphure calcique, dans lequel chaque équivalent de phosphoré est combiné, comme dans les sels neutres, avec 2 at. de calcium; de sorte que la formule en est $2\dot{C}a^2\dddot{P} + 5\,Ca^2P$.

Quand on traite ce mélange par de l'eau privée d'air, le calcium s'oxyde, forme de la chaux, et le phosphore se combine avec l'hydrogène et produit de l'hydrogène phosphoré liquide. La liqueur a une réaction alcaline et contient à peine une trace d'acide hypophosphoreux; si on l'aban-

(1) Pogg. Ann., LXI, 669.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 174.

Digitized by Google

donne à elle-même, la combinaison liquide se décompose en hydrogène phosphoré solide et en hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable. L'hydrogène phosphoré solide finit à la longue par décomposer l'eau sous l'influence de la chaux; il dégage de l'hydrogène et engendre de l'hypophosphite calcique.

Quand on arrose le phosphure calcique avec de l'acide chlorhydrique concentré, le chlore se combine avec le calcium, et le phosphore avec l'hydrogène; mais la combinaison PH^2 se décompose si instantanément en P^2H et PH^3 qu'il ne reste pas assez de la combinaison liquide pour rendre PH^2 spontanément inflammable. Avec l'acide chlorhydrique étendu, on obtient, au contraire, un gaz qui s'enflamme spontanément.

Aluminium. — M. *Wœhler* (1) a fait quelques expériences sur l'aluminium qu'on obtient par la réduction du chlorure aluminique au moyen du potassium. C'est un métal assez fusible et malléable. Quand on examine la poudre métallique au microscope, l'on voit qu'elle est en partie formée de petits globules. Quelquefois on peut en distinguer à l'œil nu, et M. *Wœhler* en a même obtenu de la grosseur d'une tête d'épingle. Sous le marteau, on peut les étendre en lames minces qui ne se fendent pas sur les bords. Ce métal a la couleur et l'éclat de l'étain, et conserve une surface brillante à l'air. Il n'exerce aucune action sur l'aiguille aimantée. Sa pesanteur spécifique est 2,67. L'eau froide ne l'altère pas; mais à 100°, il s'y oxyde avec dégagement d'hydrogène. Il se dissout à froid avec effervescence dans une dissolution de potasse. Dans le gaz oxygène, il ne s'enflamme que lorsqu'il est en incandescence, et brûle, comme le zinc, avec une flamme blanche; l'alumine fond et enveloppe de petites boules d'aluminium qu'elle préserve ainsi de la combustion. Quand on introduit de l'aluminium, étendu sous le marteau, dans une perle de borax, et qu'on souffle dessus avec le chalumeau, il fond, se réduit en boule; et si l'on souffle longtemps il s'oxyde, et finit par disparaître. Il fond également dans le sel de phosphore; mais il y a une plus grande perte, parce que l'acide phosphorique se réduit plus facilement, et qu'il dégage de grandes bulles de gaz. On n'a pas réussi à fondre dans un creuset une quantité plus considérable d'aluminium avec du borax. L'aluminium gagnait la surface du verre de borax, s'y allumait, et ce dernier se convertissait ensuite en une scorie brune, due probablement à du bore.

L'aluminium métallique bien décapé qu'on plonge dans des dissolutions de nitrate argentique ou plombique, ne réduit pas ces métaux; mais si on le touche avec du zinc, il se recouvre du métal tant que le contact dure; dès qu'on enlève le zinc la décomposition s'arrête. Le métal déposé

(1) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1845, p. 25.

Digitized by Google

sur l'aluminium peut facilement en être détaché, et laisse la surface de l'aluminium aussi nette qu'avant. Si l'on mélange le sel argentique avec de l'ammoniaque, ou qu'on dissolve de l'oxyde plombique dans de la potasse, alors l'aluminium réduit les métaux facilement. Le cuivre d'une dissolution de sulfate cuivrique s'y dépose lentement et forme une couche très compacte ; mais la dissolution d'un sel cuivrique dans l'ammoniaque n'est pas décomposée par l'aluminium.

ZIRCONIUM ET ZIRCONE. — M. *R. Hermann* (1) a publié une monographie de la zircone. Il a préparé la zircone au moyen des grands zircons purs du mont Ilmen. Dans ce but, il réduit le minéral en poudre fine, la lévige et la fond avec quatre fois son poids d'hydrate sodique. Il reprend la masse avec de l'acide chlorhydrique, filtre la dissolution pour la séparer de la poudre non attaquée, évapore à siccité, et sépare l'acide silicique en humectant le résidu avec de l'acide chlorhydrique et dissolvant dans l'eau. La liqueur filtrée dépose par l'évaporation du chlorure zirconique basique cristallisé, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations, et dont on précipite ensuite la zircone par l'ammoniaque. Quand on la précipite par la potasse, elle retient toujours une certaine quantité de potasse qui empêche ensuite l'hydrate de déflagrer lorsqu'on le chauffe. Ou bien il précipite la dissolution acide, par l'excès d'acide chlorhydrique, après la séparation de l'acide silicique, par le sulfate potassique et avec le concours de l'ébullition, sépare le précipité par le filtre, neutralise l'acide libre par du carbonate potassique, et fait bouillir une seconde fois avec du sulfate potassique qui précipite une nouvelle quantité de zircone. Il calcine ensuite le précipité, qui est du sulfate zirconique basique, avec le double de son poids d'hydrate sodique, enlève la soude avec de l'eau, dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique, et précipite la dissolution par l'ammoniaque caustique.

Il n'a jamais pu réussir à obtenir de la zircone exempte de fer, quand il employait des zircons ferrifères, en suivant la méthode indiquée par M. *Berthier*, qui recommande l'usage de l'acide sulfureux.

Il a trouvé dans le chlorure zirconique neutre et sublimé 38,5 p. 100 de zirconium et 61,5 de chlore ; mais il n'a pas fait connaître les détails de son analyse, c'est-à-dire la quantité de chlorure argentique ou de zircone que lui a fourni un poids donné de chlorure zirconique. D'après ce résultat, il a calculé le poids équivalent du zirconium, et a obtenu 831,3, tandis que j'étais arrivé à 838,4 en opérant sur de la zircone tirée d'hyacinthes transparents d'Expailly. La zircone extraite d'hyacinthes de Ceylan a conduit au nombre de 851,40 pour l'équivalent du zirconium.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXI, 75.

Digitized by Google

Dans l'hydrate zirconique séché à 18° sur de l'acide sulfurique, il a trouvé 22,83 p. 100 d'eau $= \dddot{Z}r\,\dddot{H}^3$.

NORINE. — M. *L. Svanberg* (1) a trouvé que la zircone contenue dans les zircons de Norvége est un mélange de zircone avec un autre oxyde terreux qui ressemble à la zircone, mais qui en diffère cependant par plusieurs propriétés chimiques. Cette nouvelle terre a un poids atomique plus faible; elle n'est pas précipitée par le sulfate potassique; l'oxalate en est plus soluble que celui de la zircone, et le chlorure se dissout en beaucoup plus grande proportion dans l'acide chlorhydrique. Il a appelé cette nouvelle terre *norine*, et son radical *norium*, de *Nore*, le génie de la Norvége. Elle se trouve aussi dans les zircons du mont Ilmen, et en moindre quantité dans les hyacinthes de Ceylan et d'Expailly.

AUTRES TERRES NOUVELLES. — Il a découvert en outre (2) que la zircone de l'eudialyte contient, outre l'oxyde cérique et les autres oxydes qui accompagnent ce dernier, deux autres oxydes ou terres, auxquels il n'a pas encore donné de noms, et dont l'un ressemble à la première vue à l'yttria; il en diffère cependant, en ce que le poids atomique est plus faible, en ce qu'il forme des sels basiques avec l'acide sulfurique dont les proportions prouvent que l'oxyde est de la forme $\dddot{R}$, et qui sont $\dddot{R}\,\dddot{S}^3$, $\dddot{R}\,\dddot{S}$ et $\dddot{R}^3\,\dddot{S}$, et enfin en ce que le sulfate double avec la potasse est doué d'une grande solubilité dans l'eau.

Le second est un oxyde jaune, qui devient incolore quand il se suroxyde. Les propriétés de cet oxyde n'ont pu être déterminées jusqu'à présent que très imparfaitement, vu la petite quantité dont on a eu à disposer.

J'aurai l'occasion de parler plus au long de ces découvertes dans un des prochains Rapports, lorsqu'elles auront été publiées avec un peu plus de détails.

ANTIMOINE, SOUS LE RAPPORT DE L'ARSENIC QU'IL CONTIENT. — Dans la nouvelle édition allemande de mon *Traité de chimie*, j'ai dit que par la méthode de M. *Liebig* pour purifier l'antimoine, on ne peut pas obtenir l'antimoine aussi exempt d'arsenic que par la méthode de M. *Wœhler*. A la suite de cela M. *Liebig* (3) a déclaré que la méthode qu'il a proposée pour purifier l'antimoine avait été suivie plusieurs centaines de fois dans le laboratoire de Giessen, et que jamais elle n'avait manqué. Il ne peut donc pas comprendre la raison de la condamnation de sa méthode. La voici : Des expériences qui ont été faites par moi-

(1) OEfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1845, p. 37.
(2) Ibid., p. 39.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., 1, 293.

Digitized by Google

même, par M. *Mosander* et par M. *Berlin*, dans le but d'indiquer pour la pharmacopée suédoise une méthode sûre pour préparer de l'antimoine exempt d'arsenic, ont *toujours manqué*, en suivant la méthode de M. *Liebig*. Le tout dépend de la manière que l'on suit pour s'assurer si l'antimoine qu'on a obtenu contient encore des traces d'arsenic ou non. Si l'on n'apporte pas à cette opération une grande exactitude, on peut facilement se tromper, quoique rien ne soit plus facile, et il ne suffit pas de dire combien de centaines de fois on a fait la même opération, mais avec quelle consciencieuse exactitude on l'a faite un petit nombre de fois. Mon opinion et celle des chimistes de Stockholm, est que la méthode de purification de l'antimoine de M. *Liebig* n'enlève pas les dernières traces d'arsenic.

L'article de M. *Liebig* que nous avons cité plus haut a déterminé M. *Buchholz* (1) à faire connaître que la méthode de M. *Liebig* ne lui a jamais réussi, même en refondant le culot douze fois avec du carbonate sodique, et que M. *Trommsdorff* maj. lui a communiqué qu'il avait également toujours obtenu un résultat négatif. M. *Trommsdorff* jun., au contraire, a reçu en gros du sulfure antimonique exempt d'arsenic, dont il prépare et livre au commerce de l'antimoine métallique exempt de tout arsenic.

Les rédacteurs du *Pharmaceutische Centralblatt* (2), qui semblent ne pas vouloir souffrir que qui que ce soit ne partage pas les opinions de M. *Liebig*, ont inventé un argument plaisant pour le défendre dans cette occasion. Ils ont fait observer qu'il pourrait bien exister des espèces de sulfure antimonique qui continssent trop d'arsenic pour que la méthode de M. *Liebig* suffît pour enlever l'arsenic complétement.

CHROME. — OXYDE CHROMEUX. — M. *Péligot* (3) a examiné le degré d'oxydation du chrome que la potasse caustique précipite d'une dissolution de chlorure chromeux (Rapport 1843, p. 128). L'oxyde qui se sépare est, sans contredit, de l'oxyde chromeux; mais ce dernier a une si grande affinité pour l'oxygène, qu'il décompose l'eau en dégageant de l'hydrogène et en donnant lieu à de l'oxyde chromico-chromeux. M. *Péligot* introduisait la dissolution bleue du chlorure dans une éprouvette renversée sur du mercure, et ajoutait ensuite de l'hydrate potassique, qui précipitait un oxyde brun et produisait un dégagement d'hydrogène. L'oxyde, recueilli sur un filtre, lavé avec de l'eau bouillante et séché sur de l'acide sulfurique, ressemble à du tabac d'Espagne. Quand on le chauffe dans un petit appareil distillatoire, il dégage de l'hydrogène, avec production de lumière,

(1) Archiv. der Pharm., XL, 7.
(2) Pharm. Centr. Blatt. 1844, p. 910.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 539.

Digitized by Google

et laisse un résidu d'oxyde chromique. Si l'on calcule la formule de l'oxyde brun employé, d'après la quantité soumise à la distillation, le poids de l'oxyde chromique produit et le volume de l'hydrogène dégagé, on arrive à $\dot{O}r\,\dot{\dot{C}}r + \dot{H}$; formule dans laquelle la moitié de l'oxygène de l'eau suffit pour faire passer l'oxyde chromeux à l'état d'oxyde chromique. En attendant, il paraît que l'oxyde chromico-chromeux retient constamment une faible trace de potasse, qui ne peut lui être enlevée par le lavage. L'oxyde brun desséché n'est que faiblement attaqué par les acides.

M. *Moberg*, qui découvrit le premier le chlorure chromeux, me communiqua, il y a plus d'un an, qu'il en avait obtenu un oxyde brun, dont l'analyse lui donnait constamment plus d'oxygène que n'en devait contenir l'oxyde chromeux, et moins que n'en contient l'oxyde chromique, sans pouvoir s'en rendre raison; il paraît, du reste, qu'il n'a pas publié ses expériences sur ce sujet.

Oxyde chromique cristallisé. — M. *Frémy* (1) a trouvé que, lorsqu'on chauffe au rouge du chromate potassique neutre dans un courant de chlore sec, ce sel se décompose en oxyde chromique et chlorure potassique. L'oxyde chromique que l'on obtient ainsi est cristallisé. Lorsqu'on ne chauffe qu'au rouge obscur, l'oxyde cristallise en grandes lames vertes; mais, à la chaleur rouge intense, il ne forme que de petits cristaux durs et bruns, qui ressemblent à ceux qu'on obtient, d'après M. *Wœhler*, lorsqu'on fait passer du bi-aci-chloride chromique au travers d'un tube chauffé au rouge.

Hyperoxyde chromique. — M. *Kruger* (2) a montré que l'hydrate chromique, précipité d'une dissolution de chlorure chromique, que l'on dessèche, puis qu'on chauffe fortement, sans cependant le faire entrer en incandescence, se suroxyde, devient brun, et se dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique bouillant, avec dégagement de chlore. L'acide nitrique, au contraire, ne le dissout pas. La potasse caustique n'en extrait point d'acide chromique. Quand on le porte à l'incandescence, il dégage de l'oxygène, dont la majeure partie s'échappe au moment de la déflagration. Il reste de l'oxyde vert.

La circonstance que le phénomène lumineux de l'hydrate chromique s'obtient le plus facilement et de la manière la plus brillante dans une atmosphère d'oxygène, l'a porté à croire qu'il est dû à une suroxydation qui est suivie d'une séparation d'oxygène: cependant il a trouvé plus tard qu'il avait lieu également dans une atmosphère d'acide carbonique et d'hydrogène, mais qu'alors la chaleur devait être plus intense. De l'hydrate

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 105. Ann. de Chim. et de Phys., xii, 457.

(2) Pogg. Ann., lxi, 218, 406.

Digitized by Google

chromique, qu'il avait chauffé jusqu'au rouge naissant dans de l'acide carbonique, entra immédiatement en incandescence, quand il remplaça l'acide carbonique par de l'air atmosphérique.

Le chromate chromique neutre, qu'on obtient en précipitant du chlorure chromique par du chromate potassique neutre, et qui est réellement une combinaison de l'acide avec l'oxyde, dont la potasse ainsi que l'eau, à la longue, extrait l'acide, dégage de l'eau quand on le chauffe; l'eau n'en est entièrement chassée qu'à 110°, et il reste de l'hyperoxyde chromique. Puisque la formule du chromate chromique jaune est $\dot{\dot{\dot{C}}}r + 3\dot{\dot{\dot{C}}}r$ et qu'il renferme 5 at. de chrome sur 12 at. d'oxygène, tandis que celle de l'hyperoxyde est $\dot{\dot{C}}r$, il faut que le premier dégage 2 at. d'oxygène pour passer à l'état de $5\dot{\dot{C}}r$. Il est à regretter qu'on n'ait pas fait d'expériences à cet égard. Quoi qu'il en soit, cette opération offre une méthode facile pour préparer l'hyperoxyde. Quand on le chauffe au rouge, il passe à l'état d'oxyde chromique avec production de lumière et dégagement d'oxygène.

M. *Frémy* (1) a observé que lorsqu'on chauffe au rouge le chlorure chromique dans un courant de chlore sec, il absorbe le chlore et produit un sublimé brun, déliquescent et très soluble dans l'eau, à laquelle il communique sa couleur brune; quand on chauffe, il perd du chlore et laisse le chlorure vert dans la liqueur. Il se comporte d'une manière analogue aux sels de $\dot{\dot{C}}r$, qui produisent aussi des dissolutions brunes et qui se réduisent facilement à l'état de sels chromiques verts. Sa composition doit probablement être représentée par la formule $Cr\dot{C}l^2$; mais M. *Frémy* ne l'a pas analysé.

Titane. Oxydes du titane. — M. *H. Rose* (2) a soumis l'acide titanique à une étude approfondie. L'ammoniaque caustique le précipite entièrement de sa dissolution dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et l'on peut parfaitement enlever l'acide par les lavages; mais le précipité bien lavé est un sel ammonique acide, composé de 87,69 p. 100 d'acide titanique, 2,47 p. 100 d'oxyde ammonique, et 9,84 p. 100 d'eau $= \dot{N}H^4\dot{\dot{\dot{T}}}i^4 + 4\,\dot{H}\dot{\dot{\dot{T}}}i$.

L'acide titanique passe si facilement, sous l'influence de la chaleur, à l'état de la modification insoluble, que lorsqu'on lave cette combinaison avec de l'eau bouillante, elle ne produit plus ensuite de dissolution claire avec les acides; et lorsqu'on mélange le chlorure titanique anhydre dans de l'eau, la chaleur qui en résulte suffit pour précipiter une partie de l'acide titanique, qui rend la dissolution trouble. Quand

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 105. Ann. de Chim. et de Phys. III, 457.

(2) Pogg. Ann., LXI, 567.

Digitized by Google

on sèche à une chaleur un peu trop forte le précipité par l'ammoniaque, il ne donne plus ensuite de dissolution claire avec les acides.

C'est à cette propriété qu'est due la précipitation des dissolutions très étendues dans les acides, quand on les porte à l'ébullition. Toutefois, une dissolution étendue de chlorure titanique ne peut pas être précipitée entièrement par l'ébullition, et la partie qui se précipite traverse ordinairement le filtre sous forme d'une liqueur laiteuse, tandis que l'acide qui se précipite d'une dissolution dans l'acide sulfurique ne présente pas cet inconvénient. L'acide titanique qui, sous l'influence de l'ébullition, a passé de la modification soluble $\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i}\,\alpha$ à la modification insoluble $\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i}\,\beta$, ne présente pas à la chaleur rouge le phénomène lumineux que produit celui qui a été précipité par l'ammoniaque. Le premier est jaune quand il est chaud, et devient d'un blanc pur par le refroidissement, tandis que le second conserve toujours une couleur plus ou moins foncée, et a acquis une pesanteur spécifique plus considérable. $\ddot{\mathrm{T}}\mathrm{i}\,\beta$ est insoluble dans les acides, à l'exception de l'acide sulfurique, où il se dissout quand il est en poudre très fine.

L'acide titanique se rencontre dans la nature dans trois états différents, qui ont été désignés par des noms différents, savoir: rutile, brookite et anatase. Le rutile, qui est le plus répandu, contient des traces d'oxydes ferrique et manganique: la couleur qu'il possède n'est pas due à ces corps étrangers, elle est la couleur propre de cette modification de l'acide titanique. Sa pesanteur spécifique oscille d'une manière insignifiante autour de 4,25.

La brookite cristallise dans une forme différente de celle du rutile, et qui ne se laisse pas ramener à cette dernière; mais elle lui ressemble quant à la couleur et à l'éclat. Elle renferme aussi un peu d'oxyde ferrique; M. *H. Rose* en a trouvé 1,41 p. 100. La pesanteur spécifique des cristaux opaques n'est que 4,167, et celle des cristaux transparents seulement 4,128 à 4,131. Par la calcination à une chaleur très intense, on peut amener la pesanteur spécifique à être 4,173; mais on ne peut pas l'augmenter davantage, même en exposant la brookite dans un four à porcelaine.

L'anatase, malgré le chatoiement bleu et jaune et l'éclat métallique qu'il présente quelquefois, n'est que de l'acide titanique, et contient à peine 1/4 p. 100 d'oxyde ferrique. Sa forme cristalline ressemble à celle du rutile, mais elle ne se laisse cependant pas ramener à cette dernière; il donne une poudre blanche et a une pesanteur spécifique égale à 3,89. Quand on le chauffe aussi fortement que possible, il se retire un peu, devient brun, et présente ensuite une pesanteur spécifique oscillant entre 4,234 et 4,251, c'est-à-dire la même que celle du rutile. L'acide titanique

Digitized by Google

pur, préparé par voie humide et chauffé à une chaleur rouge modérée, acquiert une pesanteur spécifique analogue à celle de l'anatase, de 3,93 environ. 3,892 a été le minimum de cinq expériences, et 3,965 le maximum.

Si on le chauffe plus fortement, c'est-à-dire à la température la plus élevée qu'on peut produire à l'aide d'une lampe à esprit de vin à double courant, il acquiert une pesanteur spécifique de 4,098; si l'on continue l'action de la chaleur la pesanteur spécifique monte à 4,2 et même à 4,254, surtout si on expose l'acide titanique dans un four à porcelaine. L'acide titanique le plus blanc devient brun dans toutes ces circonstances. L'acide titanique qui se précipite par l'ébullition d'une dissolution dans un acide, change de pesanteur spécifique de la même manière, quand on l'expose à une chaleur plus ou moins intense; toutefois il ne devient pas brun, mais seulement jaunâtre. On ne conçoit pas quelle peut être la cause de cette différence de coloration, qui devrait faire l'objet de nouvelles investigations.

Oxyde titanique ou plutôt sesqui-oxyde titaneux. — M. *Kobell* (1) a indiqué la méthode suivante pour préparer le sesqui-oxyde titaneux : on dissout jusqu'à saturation dans l'acide chlorhydrique de l'acide titanique précipité par l'ammoniaque, on introduit dans la dissolution de l'argent en poudre, tel qu'on l'obtient par la réduction du chlorure argentique, et l'on fait bouillir. La dissolution devient d'un beau bleu et l'ammoniaque en précipite ensuite le sesqui-oxyde d'une couleur bleu-noirâtre. L'argent est à préférer au zinc ou au cuivre, dans cette réduction, parce que la dissolution ne renferme ensuite que du sesqui-chlorure titaneux, pourvu toutefois qu'elle ne soit pas trop concentrée, car alors elle dissout un peu de chlorure argentique.

Niobium. — M. *H. Rose* (2) a découvert un nouveau métal électronégatif dans le tantalite de Bavière de Bodenmais. On avait déjà observé antérieurement que ce tantalite, ainsi que celui de l'Amérique septentrionale, avait une pesanteur spécifique plus faible, et M. *Th. Thomson* (Rapport 1839, p. 296 éd. s.), qui les a analysés, en avait retiré de l'acide tantalique dont la pesanteur spécifique était plus faible que celle de l'acide tantalique que fournissent les tantalites de Finlande et de Fahlun. M. *H. Rose* en a conclu que ce ne pouvait pas être le même corps, et ses recherches ont pleinement confirmé que le tantalite de Bavière, le columbite et la torrélite d'Amérique renferment, outre l'acide tantalique, un autre acide qui lui ressemble sous certains rapports, mais qui en diffère essentiellement par plusieurs propriétés. Il a désigné le radical de cet acide par *Niobium* (de Niobé, fille de Tantale), et l'acide par *acide niobique*.

(1) Pogg. Ann., LXII, 599.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 317.

Digitized by Google

Voici les différences qui existent entre l'acide niobique et l'acide tantalique. La pesanteur spécifique de l'acide niobique est plus faible que celle de l'acide tantalique, mais son poids atomique est plus fort. L'acide tantalique donne après la calcination une poudre blanche, qui est blanche pendant qu'elle est chaude. L'acide niobique est jaune tant qu'il est chaud, et devient blanc par le refroidissement; il ne se présente pas en poudre blanche, mais en morceaux brillants, analogues à ceux que forme l'acide titanique précipité par l'ammoniaque et chauffé au rouge. Le tantalate sodique qui résulte de la fusion avec du carbonate sodique, se dissout incomplétement dans l'eau et forme avec cette dernière une liqueur laiteuse. Le niobiate sodique se dissout bien et peut s'obtenir sous forme de cristaux distincts ou de poudre cristalline.

L'acide sulfurique étendu ne précipite pas à froid complétement l'acide tantalique d'un tantale alcalin; mais à chaud, la précipitation est complète. L'acide niobique en est précipité à froid sans qu'il en reste trace dans la liqueur.

Si l'on mélange les combinaisons de ces acides avec la potasse, en premier lieu avec un acide, puis avec de la teinture de noix de galles, l'acide tantalique se précipite d'une couleur jaune-clair, et l'acide niobique d'une couleur orange-foncé: Cette réaction est le moyen le plus sûr à employer pour s'assurer si l'on a affaire avec de l'acide tantalique, ou avec de l'acide niobique, ou bien avec un mélange qui contient l'un et l'autre.

Le tantalate potassique, acidulé avec de l'acide sulfurique dilué, donne avec une dissolution de cyanure ferroso-potassique un précipité jaune, soluble dans un grand excès d'acide chlorhydrique. L'acide niobique, dans les mêmes circonstances, produit un précipité rouge, peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Le cyanure ferrico-potassique donne avec l'acide tantalique un précipité floconneux blanc, et avec l'acide niobique un précipité jaune-intense.

Le zinc métallique ne produit au premier moment aucun changement dans la dissolution d'un tantalate dans de l'eau aiguisée d'un peu d'acide chlorhydrique; mais à la longue il se précipite du tantalate zincique d'une couleur blanche.

L'acide niobique, dans les mêmes circonstances, donne lieu à une belle coloration bleue de la liqueur; cette coloration s'effectue d'autant plus vite que la dissolution contient plus d'acide chlorhydrique. A la longue, la dissolution devient brune, et dépose un précipité brun abondant.

Le chlorure tantalique qu'on obtient en chauffant au rouge un mélange d'acide tantalique et de charbon dans un courant de chlore est jaune, volatil et très fusible. Le chlorure niobique préparé de la même manière est

Digitized by Google

blanc, exige une température plus élevée pour sublimer, et ne fond pas avant de se volatiliser.

On peut obtenir facilement le niobium métallique en saturant le chlorure niobique de gaz ammoniac sec, opération qui s'effectue avec un fort dégagement de chaleur, et qui produit une masse jaune, que l'on chauffe ensuite au rouge dans un courant de gaz ammoniac : il s'échappe du sel ammoniac, et le niobium reste sous forme d'une poudre noire, qui, lorsqu'on la lave sur le filtre, le traverse comme le bore; mais on peut l'empêcher en ajoutant de l'alcool. Le niobium, ainsi que le tantale, est insoluble dans l'eau régale bouillante; mais il se dissout, comme ce dernier, dans un mélange froid d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique.

Tantale. — Nouvelle méthode de réduction. — M. *H. Rose* a fait la même expérience à l'égard du chlorure tantalique. Il absorbe le gaz ammoniac sec très lentement, parce qu'il se recouvre d'une croûte de la nouvelle combinaison. Quand on chauffe cette dernière dans un courant d'ammoniaque, elle se réduit; mais elle exige pour cela une chaleur plus élevée que celle qu'on peut produire avec la lampe à esprit de vin. Le tantale qu'on obtient ainsi se présente sous forme d'une croûte cohérente noire, qui est insoluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale.

M. *Rose* a fait observer que l'acide tantalique du pyrochlore, qui a été décrit par M. *Wœhler*, et envisagé par lui comme une modification isomérique que j'ai désignée, dans la nouvelle édition de mon *Traité de chimie*, par acide ^{a}tantalique, chlorure ^{a}tantalique et ^{a}tantalate tantalique, est de l'acide niobique, et ces derniers des combinaisons de niobium.

L'on peut dire la même chose à l'égard du columbium de M. *Hatchett*, dont le caractère principal consiste dans la propriété de son oxyde de produire une combinaison bleue en présence du zinc et d'un acide. C'est cette circonstance qui m'a toujours empêché de confondre son columbium avec le tantale, bien que M. *Wollaston* ait essayé de prouver son identité avec le tantale d'*Ekeberg*.

Urane. — Dans le Rapport de 1842, p. 65, nous avons mentionné une hypothèse de M. *Péligot*, qui consistait à admettre l'existence d'un radical composé, formé de 2 at. d'urane et de 2 at. d'oxygène, en un mot, 2 at. d'oxyde uraneux, qui, dans l'oxyde uranique, est combiné avec 1 at. d'oxygène, et nous avons fait observer à cette occasion que la nouvelle école de chimie française élevait aussi facilement des théories extraordinaires fondées sur des bases incertaines, que l'ancienne était circonspecte et profonde. Ce jugement, qui est exact, d'après mon intime conviction, n'a pas été suscité seulement par cette hypothèse de M. *Péligot*, mais par une foule d'autres spéculations théoriques de la nouvelle école française; mais M. *Péligot* a cru devoir en exprimer son mécontentement dans un

Digitized by Google

Mémoire sur l'uranium (1), qui n'est au fond qu'une polémique dirigée contre moi, et à laquelle j'estime qu'il est inutile de répondre. Vers la fin, il cite un fait qui, selon lui, réfute mon opinion d'une manière victorieuse. Voici ce fait : l'acide tartrique donne avec l'oxyde uranique un sel cristallisable, qui est $\dddot{\cancel{U}}\ \dddot{\dot{\cancel{Tr}}}$, et si l'on mélange une dissolution de tartrate antimonico-potassique avec une dissolution de nitrate uranique, $\dddot{\cancel{U}}\ \dddot{\dot{\cancel{N}}}$, on obtient un précipité gélatineux jaune, dont je parlerai à l'occasion des sels, et qui est composé de $\dddot{\cancel{U}}\ \dddot{\dot{\cancel{Tr}}} + \dddot{\cancel{Sb}}\ \dddot{\dot{\cancel{Tr}}}$. Il est donc évident, dit M. *Péligot*, que 1 atome d'oxyde uranique remplace 1 atome de potasse qui ne contient que 1 atome d'oxygène, d'où il résulte qu'il faut considérer l'oxyde uranique comme formé d'un radical composé $\ddot{\cancel{U}}$, combiné avec 1 atome d'oxygène. Ce raisonnement sert actuellement de preuve à la nouvelle théorie, de sorte que comme on peut considérer que l'oxyde antimonique du tartrate stibié remplace la soude du tartrate sodico-potassique, il en résulte que l'oxyde antimonique doit être composé du radical $\ddot{\cancel{Sb}}$ combiné avec 1 atome d'oxygène.

M. *Péligot* paraît ne pas connaître parfaitement les relations qui existent entre l'acide tartrique et les bases de la forme $\dddot{\cancel{R}}$; il produit avec la plus grande partie d'entre elles des combinaisons de la forme $\dddot{\cancel{R}}\ \dddot{\dot{\cancel{Tr}}}$, comme avec l'oxyde ferrique et l'oxyde chromique, par exemple, et ces sels produisent avec le tartre stibié des précipités qui ont la même composition que M. *Péligot* a trouvée pour la combinaison uranique. Mais comme, lorsqu'on précipite un sel basique soluble par du tartre stibié, l'excès de base ne trouve pas de véhicule pour se dissoudre, après que l'acide le plus fort est entré en combinaison avec la potasse, cet excès se précipite en combinaison avec le sel antimonique double insoluble, et l'on peut avoir 1 atome de potasse remplacé par 1, 2 et plusieurs atomes de $\dddot{\cancel{R}}$, sans que cela prouve la moindre des choses à l'égard de la composition théorique de $\dddot{\cancel{R}}$. Quand on dissout du chlorure ferrique dans l'eau, et qu'on ajoute ensuite de l'ammoniaque caustique aussi longtemps que le précipité naissant disparaît, au bout d'un moment, on obtient une dissolution qui contient du chlorure ferrique au maximum de basicité. Si l'on filtre et qu'on y verse ensuite goutte à goutte une dissolution de tartre stibié, il se forme un précipité gélatineux brun, qui est du tartrate antimonico-ferrique, mais dans lequel 1 at. d'acide tartrique est combiné avec plus de 1 at. d'oxyde ferrique. Si l'on continue la précipitation, le précipité devient de plus en plus clair, et finalement couleur de rouille; et si à cette époque l'on filtre, et qu'on rajoute ensuite du tartre stibié, on obtient un

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 549.

Digitized by Google

précipité jaune-rouille, pulvérulent et composé de $\dddot{\bar{F}}e\,\dddot{\bar{T}}r + \dddot{\bar{S}}b\,\dddot{\bar{T}}r$. Quand on traite le chlorure chromique par du tartre stibié, on obtient un précipité vert-pâle de $\dddot{\bar{C}}r\,\dddot{\bar{T}}r + \dddot{\bar{S}}b\,\dddot{\bar{T}}r$; mais quand une certaine quantité est précipitée, la liqueur contient un excès d'acide, et une nouvelle addition de tartre stibié, quelque considérable qu'elle soit, ne produit plus de précipité. Si l'on ajoute alors de l'ammoniaque caustique par petites portions, il se forme un précipité vert-foncé, qui contient plus de 1 at. d'oxyde chromique combiné avec 1 at. d'acide tartrique. Les observations de M. *Péligot* sur les combinaisons de l'oxyde uranique avec l'acide tartrique sont parfaitement d'accord avec les réactions ordinaires de cet acide à l'égard des bases de la forme $\dddot{\bar{R}}$, et elles conduiraient à la conclusion que tous les oxydes de cette forme sont composés de 1 at. d'oxygène et d'un radical composé, qui lui-même est formé de 2 at. de l'oxyde inférieur. Cette théorie est plutôt absurde qu'extraordinaire.

Fer. Etat de passivité. — MM. *Beetz* (1) et *Ohm* (2) ont fait des recherches sur la passivité du fer, et ont trouvé que cet état ne s'étend pas dans l'intérieur du fer au-delà de la surface, de telle façon qu'il disparaît immédiatement quand on lime ou qu'on décape la surface. La cause de cet état pourrait dès lors être due à une couche mince d'une combinaison qui recouvrirait le fer, et qui peut être une pellicule d'oxyde ferrico-ferreux ou de sulfure de fer. Je dois renvoyer au mémoire original pour les détails des expériences, et me bornerai à ajouter que leur conclusion paraît très probable.

Hydrate ferrique. — M. *Phillipps* j. (3) a indiqué la méthode suivante pour préparer de l'hydrate ferrique pur : on dissout dans de l'eau bouillante 12 p. at. de sulfate ferreux et 12 p. at. de carbonate sodique. On ajoute ensuite 1 p. at. de chlorate potassique à la dissolution du carbonate sodique, et l'on verse celle-ci dans celle du sulfate ferreux, en agitant continuellement et faisant bouillir avec la précaution que l'acide carbonique qui se dégage ne fasse pas déborder la masse. Après les lavages convenables l'oxyde est parfaitement pur, composé de $\dddot{\bar{F}}e + 2\dot{H}$, et contient 18,3 p. 100 d'eau. Cet hydrate est un nouvel hydrate, à moins que la combinaison qu'on a envisagée comme l'oxyde pur contienne un sel ferrique basique, ce qui paraît ne pas avoir été examiné.

Acide ferrique. — M. *Frémy* (4) a enfin publié un mémoire plus détaillé sur ses expériences sur l'acide ferrique, dont la composition et les

(1) Pogg. Ann., LXII, 234; LXIII, 415.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 389.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 419.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 365.

Digitized by Google

propriétés sont connues d'après les notes préliminaires qu'il avait publiées, ainsi que d'après les recherches de M. *H. Rose*, M. *Denham Smith* et M. *Wackenroder*, dont il a été fait mention dans le Rapport précédent. J'aurai à en reparler à l'occasion des ferrates.

Il n'a pas réussi à préparer un oxyde ferrique proportionnel avec la pyrite de fer.

COBALT. — OXYDES DU COBALT. — M. *Beetz* (1) a publié un beau travail sur les degrés d'oxydation du cobalt.

L'*oxyde cobaltique* s'obtient très facilement en calcinant soit le carbonate cobaltique, soit l'hydrate cobaltique rose, mais en opérant à l'abri du contact de l'air. Toutefois, comme l'hydrate se suroxyde à l'air pendant le lavage et la dessiccation, il faut le laver dans une atmosphère de gaz hydrogène, opération pour laquelle il a inventé un appareil très commode, et le sécher dans le vide sur de l'acide sulfurique. Pour contrôler la composition de cet oxyde, il a fait deux expériences de réduction au moyen de l'hydrogène, et a obtenu dans l'une 78,41 p. 100, et dans l'autre 78,25 p. 100 de métal. Quand on calcule la composition de l'oxyde cobaltique, d'après la précipitation du chlorure cobaltique par le nitrate argentique, décrite par M. *Rothoff*, et le poids atomique du chlorure argentique de M. *Marignac*, l'on trouve que l'oxyde contient 78,656 p. 100 de métal, ce qui s'accorde bien avec les expériences de réduction, surtout si l'on considère qu'il est presque impossible d'éviter une petite suroxydation aux dépens de l'air.

L'on sait que les alcalis caustiques produisent, dans les dissolutions de sels cobaltiques bien privées d'air par l'ébullition, ou bien immédiatement, un précipité rose d'hydrate cobaltique, $\dot{C}o\dot{H}$, ou bien d'abord un précipité bleu, qui passe peu à peu au rose, à froid, sous l'influence de l'excès de l'alcali, et plus rapidement avec le concours de la chaleur. Le précipité bleu contient un mélange d'hydrate avec un sel basique bleu, ainsi que M. *Winkelblech* l'avait montré antérieurement; mais M. *Beetz* s'est assuré que les quantités relatives de ces deux corps qui constituent ce mélange sont fortuites et ne permettent pas de l'envisager comme une combinaison chimique. On a aussi obtenu ces composés bleus au moyen de sels insolubles, tels que l'oxalate et le carbonate cobaltique, et ils passaient aussi peu à peu au rose.

Le cobalt donne lieu à deux combinaisons entre l'*oxyde* et le *sesquioxyde* qui ont été observées auparavant, l'une par M. *Winkelblech*, et l'autre par M. *Hess*.

Quand on chauffe au contact de l'air du cobalt métallique pulvérulent ou du chlorure, de l'hydrate, du carbonate ou de l'oxalate cobaltique, ils

(1) Pogg. Ann., LXI, 472.

Digitized by Google

absorbent l'oxygène de l'air et produisent un oxyde noir qui, d'après M. *Winkelblech*, contient 24 p. 100 d'oxygène, ou bien 6 at. de métal et et 7 at. d'oxygène. M. *Beetz* a confirmé cette composition par quatre expériences de réduction, de sorte que la formule de cet oxyde est $4\dot{Co} + \dddot{\bar{C}o}$. Il est le composé le plus sûr pour déterminer le cobalt dans des analyses de matières cobaltifères. Quand on le fond avec de la potasse caustique, il n'éprouve pas d'autre changement que d'offrir ensuite un plus grand degré de division ; mais il renferme la même quantité d'oxygène.

L'autre combinaison, dont M. *Hess* a décrit la préparation et la composition, s'obtient en chauffant au rouge le sesquioxyde, tant qu'il dégage de l'oxygène. Elle contient 26,54 p. 100 d'oxygène, et est formée de $\dot{Co} + \dddot{\bar{C}}$, d'une manière analogue aux autres oxydes de cette catégorie. La différence que présente leur préparation consiste en ce que 2 at. de la première absorbent de l'oxygène pendant la préparation, sans pouvoir absorber le huitième atome d'oxygène, tandis que la seconde perd de l'oxygène, mais ne peut pas perdre le huitième atome.

Le sesqui-oxyde cobaltique se prépare, comme l'on sait, en chauffant du nitrate cobaltique tant qu'il dégage de l'acide nitreux. Une chaleur trop forte, telle que la chaleur rouge, le détruit de nouveau. M. *Beetz* a trouvé que la composition qu'on lui attribue, $\dddot{\bar{C}}o$, est exacte. L'hydrate de sesqui-oxyde qu'on obtient en précipitant un sel cobaltique par un hypochlorite alcalin, n'a pas toujours conduit à la même composition. M. *Beetz* a obtenu dans une expérience la formule $\dddot{\bar{C}}o\dot{H}^3$, et dans une autre la formule $\dddot{\bar{C}}o\dot{H}^2$, sans pouvoir se rendre compte de la cause de la différence dans la quantité d'eau qu'il contient. De l'hydrate cobaltique qu'il a exposé pendant plusieurs mois à l'action simultanée de la potasse caustique et de l'air, jusqu'à ce qu'il soit devenu brun-foncé du haut en bas, a conduit à la formule $\dddot{\bar{C}}o\dot{H}^2$; mais une dissolution d'un sel cobaltique dans un excès d'ammoniaque caustique, qu'il a exposée à l'oxydation de l'air jusqu'à ce qu'elle soit devenue rouge-foncé, a produit, par la décomposition par la potasse caustique et l'ébullition, un précipité dont la composition est exprimée par $\dddot{\bar{C}}o\,\dot{H}^3$. M. *Beetz* n'a pas obtenu d'hydrate de la forme $\dddot{\bar{C}}o\dot{H}$, qui avait été signalé par M. *Hess*.

M. *Beetz* n'a pas non plus réussi à préparer l'*acide cobaltique*, dont M. *Winkelblech* avait déjà nié l'existence. Les dissolutions rouge-foncé qu'on obtient avec le sulfate et le nitrate cobaltique lorsqu'on y verse un grand excès d'ammoniaque et qu'on les abandonne à l'oxydation de l'air jusqu'à ce qu'elles n'absorbent plus d'oxygène, sont des sels doubles de sesqui-oxyde et d'oxyde ammonique combinés avec de l'ammoniaque, et dont la composition s'exprime par les formules $\dot{M}\dot{H}^4\dddot{S} + \dddot{\bar{C}}o\,\dddot{S}^3 +$

Digitized by Google

$3\,\dot{N}H^3$ et $\dot{N}H^4\,\dddot{N} + \dddot{C}o\,\dddot{N}^3 + 3\,\dot{N}H^3$. La meilleure manière de préparer ces combinaisons est d'arroser un sel cobaltique sec avec un excès d'ammoniaque, jusqu'à ce que la masse, qui est brune au commencement, soit devenue claire et d'un rouge-foncé comme le vin de Bourgogne, puis d'évaporer la dissolution dans le vide sur de l'acide sulfurique. Le nitrate double produit des cristaux, mais l'autre sel ne donne qu'une masse sèche. Les dissolutions de ces sels se décomposent par l'ébullition; l'ammoniaque se combine avec de l'eau pour former de l'oxyde ammonique, qui sature l'acide et précipite de l'hydrate sesqui-cobaltique. Si, avant de faire bouillir, on ajoute un excès de sel ammonique, de manière que le sel de sesqui-oxyde puisse se combiner avec 3 at. de sel ammonique, alors il ne se forme pas de précipité par l'ébullition. Il paraît qu'il ne se forme pas de sel double correspondant avec le sel potassique.

Nickel. Oxyde niccolique dans la modification β.—M. *Bunsen* m'a communiqué la découverte suivante, qui est fort intéressante : « M. *Genth* a examiné les produits des hauts-fourneaux de schistes cuivreux et est arrivé à quelques résultats importants dont je désire vous faire connaître le suivant. Dans l'affinage du cuivre, il se forme dans le foyer d'affinage une lame cassante qui se sépare, qui est composée de petites lamelles de cuivre, et qui renferme 15 à 20 p. 100 d'octaèdres réguliers, transparents, rouge-rubis, que l'on a considérés jusqu'a présent comme de l'oxyde cuivreux. Ces cristaux sont cependant complétement insolubles dans l'acide sulfurique concentré, dans l'acide nitrique, dans l'acide chlorhydrique et dans l'eau régale, et ne s'altèrent nullement quand on les fond avec du salpêtre ou avec du carbonate sodique. Mais si on les fond dans du bisulfate potassique, ils se dissolvent à la chaleur rouge, et donnent lieu à un sel double d'acide sulfurique avec la potasse et l'oxyde niccolique. Ces cristaux sont de l'oxyde niccolique pur, entièrement exempt de cuivre, de cobalt et d'arsenic. Ils possèdent exactement le même volume atomique que la magnésie, et produisent par la réduction à la chaleur rouge dans le gaz hydrogène du nickel métallique chimiquement pur, qui conserve la forme des cristaux, et se présente en petits octaèdres réguliers d'un blanc d'argent. Cet oxyde se produit en si grande abondance dans la fabrication du cuivre, que l'on est occupé actuellement à le séparer en grand pour l'utiliser comme nickel métallique. »

Je renvoie le lecteur pour un cas analogue au chapitre de la minéralogie, à l'article *Magnésite* et *Carbonate ferreux*.

Zinc. Oxyde zincique cristallisé dans un haut-fourneau.—M. *Hausmann* (1) a décrit de l'oxyde zincique cristallisé formé dans un haut-fourneau. Il se présente tantôt en prismes hexagones réguliers, tantôt,

(1) Studien des Gött. Bergm. Vereins, II, 215.

Digitized by Google

quoique plus rarement, en dodécaèdres bipyramidaux, ou dans des combinaisons de ces derniers avec le prisme hexagone. Il s'est aussi assuré que l'oxyde zincique natif de Franklin présente les mêmes clivages que le prisme hexagone régulier, ainsi que MM. *Phillips* et *Breithaupt* l'avaient signalé, et que M. *Mohs* était dans l'erreur en avançant que ces clivages sont ceux d'un prisme rectangulaire oblique.

ÉTAIN; OXYDES DE L'ÉTAIN. — Dans le Rapport précédent, p. 72, j'ai mentionné les données de M. *Frémy* sur les différentes modifications de l'oxyde stanneux. Ce chimiste a publié actuellement le Mémoire dans son entier (1). Il s'occupe dans ce Mémoire du fait que plusieurs hydrates métalliques, qui peuvent se combiner avec les alcalis, perdent cette propriété quand ils sont anhydres, et il attribue à l'eau la faculté de donner lieu à cette combinaison. Il paraît avoir oublié que plusieurs oxydes métalliques passent à une modification isomérique différente, soit sous l'influence de la chaleur, soit à froid, en vertu d'une action catalytique, dans laquelle l'oxyde est dépourvu de la faculté d'entrer en combinaison avec l'eau et avec des bases salifiables : cependant il accorde à l'égard de l'oxyde stanneux qu'il doit se passer quelque chose d'analogue à l'influence qu'exerce l'acide sulfurique sur l'éthérification. L'exemple qu'il choisit comme point de départ est la manière d'être de l'oxyde chromique à l'égard de la potasse : quand il en est précipité à froid, il s'y dissout en produisant une dissolution verte, tandis qu'il se précipite complétement lorsqu'on la porte à l'ébullition. Il s'est imaginé, à ce qu'il paraît, que l'oxyde qui se précipite de cette manière est anhydre ; mais cela est une erreur, car il renferme même plus d'eau que les oxydes n'en renferment à l'ordinaire ; il passe à une autre modification isomérique, et c'est cette circonstance, et non une perte d'eau qui le sépare de la potasse.

L'oxyde stanneux, soluble dans la potasse caustique, a une tendance très prononcée à éprouver une modification analogue, mais il perd aussi son eau dans cette circonstance. Cette tendance de passer à une autre modification est beaucoup favorisée par une certaine concentration de la dissolution potassique, de telle façon que le passage de l'une à l'autre peut même avoir lieu sans le concours de la chaleur, quoique l'opération soit plus lente. Dans le Rapport précédent j'ai dit que la nouvelle modification est noire et cristalline ; l'auteur a ajouté que lorsque l'action de la solution potassique est lente, l'hydrate se convertit en assez grands cristaux noirs et brillants. La température à laquelle ces cristaux se convertissent avec une sorte de décrépitation, mais sans perte de poids, en une masse volumineuse de lamelles olives, est +250°. On obtient la même modification

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 460.

Digitized by Google

couleur olive quand on fait bouillir l'hydrate stanneux dans de l'ammoniaque caustique.

La meilleure manière d'obtenir la modification rouge qui a été mentionnée dans le Rapport précédent est de sécher soigneusement l'oxyde stanneux qu'on a fait bouillir avec l'ammoniaque, de le mélanger ensuite avec du sel ammoniac et un peu d'eau, et de sécher de nouveau; quand on reprend par l'eau, le sel ammoniac se dissout et laisse l'oxyde rouge comme résidu. On peut aussi employer pour cette opération du chlorure potassique ou sodique; mais il ne faut opérer alors que sur de petites quantités. Quand on broie l'oxyde rouge, il reprend la couleur olive qu'il avait auparavant.

M. *Frémy* commence l'étude de l'oxyde stannique en établissant qu'il ne joue jamais le rôle de base, mais qu'il fonctionne constamment comme un acide, qu'il désigne par *acide stannique*. Quant à ses combinaisons avec les acides, il prétend qu'elles sont douées de peu de stabilité, puisque l'oxyde stannique est précipité par l'ébullition de ces dissolutions; le passage d'une modification isomérique dans l'autre lui a échappé encore ici en partie. Il paraît que M. *Frémy* n'a pas saisi cette propriété des oxydes de jouer le rôle d'acides en présence d'oxydes plus électro-positifs, et le rôle de bases à l'égard d'oxydes plus électro-négatifs; l'oxyde stannique ne fait pas exception à cet égard; mais les idées qu'il s'est formées d'avance ont exercé une grande influence sur la marche de ses investigations.

Il appelle *acide stannique* la modification de l'oxyde stannique que la potasse précipite du chlorure volatil, et que j'ai désigné par $\dddot{Sn}\,\alpha$, et *acide métastannique*, celle qu'on obtient par l'acide nitrique, $\dddot{Sn}\,\beta$.

$\dddot{Sn}\,\beta$, tel qu'on l'obtient par l'acide nitrique, est un hydrate qui perd facilement une partie de son eau, soit à une douce chaleur, soit par la dessiccation sur l'acide sulfurique. Pour déterminer l'eau qu'il contient, M. *Frémy* l'a séché, après l'avoir bien lavé, dans un courant d'air sec, et a obtenu, pour la moyenne de trois analyses, 19,8 p. 100 d'eau $= \dddot{Sn}\,\dot{H}^2$, qui correspond, d'après le calcul, à 19,39 p. 100 d'eau. En séchant l'oxyde à $+ 140°$, il a trouvé pour la moyenne de cinq expériences, 7,9 p. 100 d'eau $= \dddot{Sn}^3\,\dot{H}^2$, ce qui correspond à 7,42 p. 100 d'eau.

$\dddot{Sn}\,\beta$ se dissout, comme on sait, dans la potasse et la soude caustiques; mais il ne se dissout pas dans l'ammoniaque. M. *Frémy* a observé que lorsqu'on le précipite par un acide de sa dissolution dans la potasse, ce qui n'altère pas ses propriétés de $\dddot{Sn}\,\beta$, il se dissout ensuite, en faveur de cet état de division, dans l'ammoniaque caustique, et en est de nouveau précipité par l'ébullition. Quand on dissout $\dddot{Sn}\,\beta$ dans de l'acide sulfurique

Digitized by Google

concentré et chaud, il produit une combinaison sirupeuse qui est soluble dans l'eau et l'alcool; si l'on fait bouillir la dissolution aqueuse, elle précipite $\ddot{S}n^3 \dot{H}^2$; mais ce précipité est insoluble dans l'ammoniaque caustique.

M. *Frémy* a dissous $\ddot{S}n\ \beta$ dans de l'hydrate potassique pur, un peu concentré, et a précipité cette dissolution par l'alcool, qui en a séparé la combinaison potassique sous forme d'une masse gommeuse déliquescente, qu'il a lavée avec de l'alcool, et qu'il a trouvée composée de $\dot{K}\ \ddot{S}n^3 + 8\dot{H}$.

L'alcool produit dans la dissolution de ce sel dans beaucoup d'eau un précipité gélatineux, soluble dans l'eau, qui est composé de $\dot{K}\ \ddot{S}n^6 + 3\dot{H}$. La précipitation de ce sel doit naturellement être due à ce que dans la dissolution il se forme un sel qui, sur chaque atome de potasse, contient moins de 3 at. de $\ddot{S}n$; mais on n'a pas fait de recherches à cet égard. M. *Frémy* a terminé ses expériences sur la capacité de saturation de $\ddot{S}n\ \beta$ par la précipitation par l'alcool d'une dissolution saturée de $\ddot{S}n\ \beta$ dans de la soude caustique, ce qui lui a fourni une combinaison formée de $\dot{N}a\ \ddot{S}n^6$. Il a découvert une combinaison très intéressante de $\ddot{S}n\ \beta$ avec de l'oxyde stanneux, qu'on obtient en traitant $\ddot{S}n\ \beta$ par du chlorure stanneux, qui le rend jaune. En le lavant ensuite avec de l'eau bouillante, on obtient l'oxyde jaune exempt de chlore. Cette combinaison est formée de $\dot{S}n + 3\ddot{S}n\ \beta$, et contient de l'eau, qu'elle perd à 140°, en devenant brune. Quand on la prépare au moyen de $\ddot{S}n\ \beta$ anhydre et de chlorure stanneux, on l'obtient immédiatement d'une couleur brune. Lorsqu'elle a été chauffée à l'air libre, elle devient blanche après le refroidissement, en vertu de l'oxyde stanneux qui a passé par suite de l'oxydation à l'état d'oxyde stannique. Elle produit avec l'hydrate potassique une dissolution jaune, qui devient incolore par l'ébullition, et si on l'évapore en la faisant bouillir vivement, elle dépose de l'étain métallique. Avec l'acide chlorhydrique, elle produit une dissolution qui contient du chlorure stanneux et $Sn\ Cl^2\ \beta$, qu'on peut en précipiter par l'acide chlorhydrique concentré. M. *Frémy* envisage la réaction du chlorure stanneux sur $\ddot{S}n\ \beta$ comme un moyen à la fois facile et sûr de le distinguer des oxydes de l'antimoine.

Il prépare $\ddot{S}n\ \alpha$, qui se précipite du chlorure stannique volatil, en traitant ce dernier par du carbonate calcique pour l'obtenir exempt d'alcali. Il se précipite à l'état gélatineux, mais se laisse laver facilement sur le filtre. Après la dessiccation à l'air, il a trouvé 22,5 p. 100 d'eau, ce qu'il exprime par la formule $3\ddot{S}n + 7\dot{H}$; cette composition est invraisemblable au plus haut degré, et l'on est fondé à croire que la majeure partie de cette eau est de l'eau hygroscopique. Quand il a été chauffé à 140°, il

Digitized by Google

contient, comme $\ddot{Sn}\,\beta$, 7,42 p. 100 d'eau; mais il passe à cette modification sous l'influence de cette température. La même chose a lieu par l'ébullition dans l'eau. Lorsqu'on l'arrose avec du chlorure stanneux, il donne aussi lieu à l'oxyde stannico-stanneux ; mais quand on dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique, la dissolution renferme $Sn\,Cl^2\,\alpha$. Cet oxyde stannico-stanneux est insoluble dans l'ammoniaque après la dessiccation; mais si on le dissout d'abord dans la potasse, puis qu'on l'en précipite par un acide, il se dissout ensuite dans l'ammoniaque.

En dissolvant cette modification de l'oxyde stannique dans un excès de potasse caustique, il a obtenu du stannate potassique cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, d'une réaction alcaline, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool, et composés de $\dot{K}\,\ddot{Sn} + 4\dot{H}$; ils contiennent 22,7 p. 100 d'eau, qui ne peut pas en être chassée à 140°. Quand on les chauffe au rouge, ils se réduisent en poussière blanche; perdent 17 p. 100 d'eau, et se dissolvent difficilement dans l'eau froide, mais facilement dans l'eau bouillante. Lorsqu'on les expose pendant longtemps à une chaleur rouge intense, une partie de l'acide passe à l'état de $\ddot{Sn}\,\beta$, et l'eau en extrait du stannate potassique avec excès de potasse.

Pour obtenir le sel sodique, on dissout l'oxyde stannique dans de la soude caustique en excès, et l'on fait bouillir ; la combinaison neutre se précipite de la liqueur alcaline ; on la fait égoutter, on la redissout dans de l'eau froide, et l'on évapore jusqu'à la cristallisation. Ce sel cristallise en tables hexagones incolores, très solubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, insolubles dans l'alcool, et composées de $\dot{Na}\,\ddot{Sn} + 4\dot{H}$. Je ferai observer que M. *Moberg*, qui a décrit la même forme cristalline du stannate potassique et du stannate sodique que M. *Frémy*, n'a trouvé dans chacun d'eux que 3 at. d'eau.

M. *Frémy* s'est fait une théorie particulière sur les différentes modifications de l'oxyde stannique, qu'il compare aux trois acides phosphoriques de M. *Graham*. Comme il a négligé d'examiner les combinaisons qui se forment avec $\ddot{Sn}\,\beta$, quand on le dissout dans un excès de potasse et de soude, ainsi qu'il l'a fait pour $\ddot{Sn}\,\alpha$, et qu'il s'est borné à précipiter par l'alcool une dissolution de potasse saturée de $\ddot{Sn}\,\beta$, il n'a pas appris à connaître d'autres combinaisons que celles qui contiennent un excès d'acide stannique, et de plus, comme il a considéré $\dot{K}\,\ddot{Sn}^3\,\beta$ comme un sel neutre, il s'est imaginé que les acides stanniques sont formés de 3 at. d'étain et de 6 at. d'oxygène, et que leur poids atomique est 2805,87. De là il est conduit à admettre que $\ddot{Sn}\,\beta$ est un acide unibasique, et $Sn\,\alpha$ un acide tribasique ; le premier correspondant à l'acide métaphosphorique de M. *Graham*, et le second à l'acide phosphorique ordinaire. Il regrette de n'avoir pas réussi à préparer l'acide stannique

Digitized by Google

bibasique, qui correspond à l'acide pyrophosphorique : mais il croit que l'hydrate $\dddot{Sn}^3 \dot{H}^2$ séché à 140° doit s'en rapprocher. Il est évident que si M. *Frémy* avait essayé de produire des combinaisons de $\dddot{Sn}$ β plus saturées d'alcali, et des combinaisons de $\dddot{Sn}$ α plus saturées d'acide stannique; en un mot, s'il avait soumis ces deux acides au même traitement, il aurait découvert qu'ils ont l'un et l'autre la même capacité de saturation ; qu'ils donnent les mêmes sels avec excès de $\dddot{Sn}$, et il aurait certainement aussi réussi à obtenir, non $\dot{K}^2 \dddot{Sn}^3$, mais $\dot{K} \dddot{Sn}^2$, qui manque dans la série ; de cette manière, il aurait en outre évité de fonder une opinion inexacte sur une hypothèse fausse.

Hydrate d'hyperoxyde plombique. — L'hydrate d'hyperoxyde plombique préparé par voie hydro-électrique, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 73, et que M. *Becquerel* a décrit, a été soumis à un nouvel examen par M. *Beetz* (1), qui a trouvé qu'il ne renferme de l'hyperoxyde plombique que sous forme de mélange, et que sa couleur jaune est due à ce dernier. Il l'a trouvé composé de $\dot{Pb} + \dot{H}$. L'expérience a donné 7,57 à 7,67 p. 100 d'eau, et le calcul en donne 7,46 p. 100. Mais je dois rappeler à cette occasion qu'on ne connaît pas d'hydrate de cette nature, et que M. *Frémy* (2) a trouvé qu'une dissolution d'hyperoxyde dans la potasse qu'on verse dans une solution d'oxyde plombique dans de la potasse diluée, précipite un hydrate jaune qui renferme les deux oxydes.

Bismuth. Hydrate bismuthique et autres degrés d'oxydation. — M. *Arppe* (3) a examiné l'hydrate bismuthique. On le prépare en versant du nitrate bismuthique dans une dissolution de potasse caustique ; il se précipite sous forme d'une poudre blanche, qui, après les lavages convenables à l'eau chaude, renferme 3,60 p. 100 d'eau. La formule $\dot{H}\,\dddot{Bi}$ suppose 3,66 p. 100 d'eau.

M. *Heintz* (4) a étudié et confirmé l'existence du bi-oxyde bismuthique, $\dddot{Bi}$ ou $\dddot{Bi}$; il a trouvé que lorsqu'on le prépare en faisant passer un courant de chlore sur de l'oxyde bismuthique lévigé et en suspension dans de la potasse caustique, on l'obtient en combinaison avec la potasse. Le précipité jaune qui se forme quand l'oxyde est en entier converti en bi-oxyde est composé de $\dot{K}\,\dddot{Bi}^4 + 3\dot{H}$ ou bien $\dot{K}\,\dddot{Bi} + 3\dot{Bi}\,\dot{H}$.

La préparation de l'acide bismuthique de M. *Arppe*, qui ne lui réussissait pas au commencement, lui a réussi plus tard avec l'aide de M. *Arppe*.

(1) Pogg. Ann., LXI, 214.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 492.
(3) De chloreto bismutico. Spec, Acad. Helsingforssiæ, 9 oct. 1844, 7.
(4) Pogg. Ann., LXIII, 63 et 560,

Digitized by Google

La meilleure manière de le préparer est de faire passer un courant de chlore pendant longtemps dans une dissolution très concentrée d'hydrate potassique, qui tient de l'oxyde bismuthique ou du bi-oxyde en suspension; quand la dissolution est faible, on n'obtient que du bi-oxyde. Toutefois, il est difficile de convertir les dernières portions à l'état d'acide. Le produit que l'on obtient dans cette opération est $\dot{K}\,\dddot{\overline{Bi}} + \dot{H}$; mais il est en général mélangé avec un peu d'oxyde ou de bi-oxyde qui ne sont pas complétement convertis en acide.

Cuivre. Combinaison avec l'hydrogène. — M. *Würtz* (1) a découvert une combinaison de cuivre et d'hydrogène qu'on obtient de la manière suivante. On dissout 10 p. d'hypophosphite barytique dans de l'eau, on mélange la dissolution avec de l'acide sulfurique dilué pour précipiter la baryte, on filtre et l'on mélange la liqueur filtrée avec une dissolution de 8 p. de sulfate cuivrique cristallisé dans la plus petite quantité d'eau chaude possible. On place ensuite ce mélange à un endroit chaud, dont la température ne doit pas s'élever au-dessus de 70°. L'acide hypophosphoreux se suroxyde aux dépens de l'oxyde cuivrique, et la couleur de la liqueur passe au vert en vertu de la formation de phosphate cuivrique. Plus tard l'oxyde se réduit en entier à l'état d'oxyde cuivreux, qui reste en dissolution dans la liqueur acide (la potasse précipite de cette dernière de l'oxyde cuivreux), et l'acide hypophosphoreux se suroxyde simultanément aux dépens de l'oxyde cuivreux et de l'eau, dont l'hydrogène se combine avec le cuivre et donne lieu à un précipité qui est jaune au premier moment, mais qui devient peu à peu plus foncé, jusqu'au brun kermès. Si l'on aperçoit que des bulles de gaz se dégagent, il faut immédiatement refroidir la liqueur, parce que c'est de l'hydrogène qui se dégage aussitôt que la température s'élève au-dessus de 70°. On recueille le précipité sur un filtre, et on le lave dans une atmosphère d'hydrogène ou d'acide carbonique; on l'exprime ensuite, et on le sèche à la température ordinaire dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène secs. Il forme une poudre d'un brun foncé et se décompose facilement au contact de l'air. Quand il est sec, il dégage déjà de l'hydrogène à 55 et à 60° cette décomposition est accompagnée d'un bruit analogue à une effervescence et d'une décrépitation qui le projette de tous côtés. On peut le conserver sans qu'il s'altère dans un flacon que l'on remplit d'eau privée d'air. Dans le vide il perd de l'hydrogène. Il est à regretter qu'on n'ait pas examiné à quelle proportion cette décomposition s'arrête. Dans l'air sec il noircit, et l'air humide le convertit en hydrate cuivreux. Il prend feu dans une atmosphère de chlore. L'acide chlorhydrique concentré le dissout avec dégagement d'hydrogène; il se dégage exactement deux fois

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 250.

Digitized by Google

plus d'hydrogène que la combinaison de cuivre n'en contient. Le cuivre, en vertu de l'état très divisé dans lequel il se trouve, décompose l'acide chlorhydrique, et l'hydrogène du cuivre et celui de l'acide se dégagent ensemble.

Il est évident qu'avec l'incertitude du mode de préparation, on ne peut guère obtenir cette combinaison avec tout l'hydrogène qu'elle devrait contenir, de manière à pouvoir l'analyser avec exactitude. L'analyse de cette combinaison consistait à chauffer l'hydrure humide, à mesurer le volume de l'hydrogène, et à déterminer le poids du cuivre du résidu que l'on pesait à l'état d'oxyde cuivrique. Dans quatre analyses on a obtenu entre 1,215 et 1,229 p. 100 d'hydrogène. Ce nombre ne correspond pas à une combinaison vraisemblable; mais 1,554 p. 100 d'hydrogène correspond à $\dot{C}u\,\dot{H}$, et M. *Würtz* croit que cette formule exprime la véritable composition de cet hydrure. Je ferai simplement observer que l'auteur n'a cité aucune expérience qui prouve qu'il s'est assuré si le cuivre était exempt de phosphore, car l'on est porté à croire qu'il n'en était pas ainsi.

Oxyde cuivreux. — M. *Wittstein* (1) a proposé la méthode suivante, pour préparer de l'oxyde cuivreux pur. L'on dissout 1 p. de sulfate cuivrique et 1 p. de sucre de lait dans 10 p. d'eau, on filtre, on mélange la dissolution froide avec une solution de potasse caustique, qu'on ajoute en quantité suffisante pour dissoudre tout l'oxyde et former une liqueur bleue, ce qui exige environ 3 p. de potasse à une densité de 1,333. On chauffe ensuite au bain-marie, et lorsque l'oxyde cuivreux brun qui se précipite en commençant est devenu peu à peu plus clair et presque couleur rouge-cinabre, on retire le vase du feu, on jette le précipité sur un filtre, on le lave et on le sèche. Quand on le laisse plus longtemps dans le bain-marie, il devient cristallin et prend une couleur de kermès rouge foncé. L'oxyde cuivreux qu'on obtient par ce procédé est anhydre, et ne contient point de matières organiques.

Oxyde cuivrico-cuivreux. — MM. *Favre* (2) et *Mauminé* ont montré que lorsqu'on expose l'oxyde cuivrique à une chaleur rouge intense, celle à laquelle le cuivre fond, par exemple, il dégage de l'oxygène d'une manière continue, et s'arrête subitement au bout d'un certain temps, sans qu'on puisse faire recommencer le dégagement de gaz par une plus forte chaleur. Dans quatre expériences il a perdu 8,0 à 8,2 p. 100 d'oxygène. Le résidu de cette opération est un oxyde cuivrico-cuivreux noir et fondu. Si 5 atomes d'oxyde cuivrique décomposés de cette manière dégageaient 2 at. d'oxygène, ils perdraient 8,08 p. 100 de leur poids, et lais-

(1) Buchner's Rep. Z. R. xxxiv, 114.
(2) L'Institut, n° 537, p. 123.

Digitized by Google

seraient pour résidu 5 Cu+3O. Cet oxyde double que l'on ne connaissait pas jusqu'à présent, est par conséquent composé de 2$\dot{C}$u+$\dot{C}$u.

Acide cuivrique. — M. *Krüger* (1) a découvert un acide de cuivre qu'on peut obtenir à l'état de combinaison avec des bases alcalines puissantes ; mais, même dans ces combinaisons, il se décompose si facilement qu'il ne tarde pas longtemps avant de dégager de l'oxygène et de se convertir en oxyde cuivrique.

M. *Krüger* le prépare en mélangeant de l'hypochlorite calcique avec de l'eau et en ajoutant ensuite du nitrate cuivrique. Au commencement, il se forme un précipité verdâtre qui fonce peu à peu et devient finalement rouge cramoisi. Le corps rouge est du cuivrate calcique qui perd bientôt de l'oxygène avec effervescence. C'est en vain qu'on cherche à le recueillir sur un filtre, car on n'a pas le temps de le séparer avant qu'il soit décomposé. Avec la baryte on obtient aussi une combinaison rouge. Si l'on mélange le nitrate cuivrique avec de l'hypochlorite potassique ou sodique, on obtient les cuivrates de ses bases en dissolution dans la liqueur, qui devient d'une couleur rouge de vin ; mais cette couleur ne tarde pas à disparaître, tandis que l'oxygène se dégage avec effervescence et que l'oxyde cuivrique se précipite. La décomposition est également rapide avec des liqueurs étendues ou concentrées. La préparation de l'acide cuivrique par voie hydro-électrique n'a pas réussi.

M. *Frémy* (2) a fait déflagrer un copeau de cuivre, contenant du zinc, avec du salpêtre, et a obtenu une masse brune, dont l'eau dissolvait un corps qui lui communiquait une couleur rose. La dissolution est redevenue incolore en dégageant de l'oxygène et précipitant de l'oxyde cuivrique.

Sulfure cuivreux. — M. *Brunner* (3) a montré que le sulfure de cuivre que précipite l'hydrogène sulfuré peut servir dans des analyses à déterminer le cuivre, si, lorsqu'on l'a recueilli et séché, on le chauffe au rouge, dans un courant de gaz hydrogène qui enlève l'excès de soufre et laisse pour résidu $\dot{C}$uS ; il s'est assuré, dans une expérience de ce genre, que la composition de ce dernier correspond exactement à cette formule.

Mercure. — Moyen de le transporter. — Depuis que le commerce avec la Chine a acquis plus d'activité, on a reçu, entre autres marchandises de ce pays, du mercure (4) qui est renfermé dans des fragments de bambous. L'on fait un petit trou dans l'intervalle qui sépare les nœuds, on

(1) Pogg. Ann., lxii, 445.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., xii, 510.
(3) L'Institut, n° 558, p. 301.
(4) Journ. de Pharm. et de Chim., vi, 320.

Digitized by Google

remplit l'espace vide entre les nœuds de mercure, puis on referme le trou par de la poix fondue ; quand tous les espaces sont remplis de mercure, l'on entoure le bambou d'une étoffe imprégnée de poix. L'un de ces fragments de bambous renfermait environ 26 livres de mercure.

ARGENT. — RÉDUCTION FACILE DU CHLORURE ARGENTIQUE. — M. *Levol* (1) a indiqué une méthode très simple pour réduire le chlorure argentique. On verse sur le chlorure argentique une dissolution de potasse caustique dans laquelle on a dissous préalablement un peu de sucre, et l'on fait bouillir. Le sucre réduit en peu de temps l'argent, en donnant lieu à un dégagement d'acide carbonique, et après les lavages convenables on obtient l'argent à l'état pulvérulent.

HYPEROXYDE ARGENTIQUE. — M. *Fischer* (2) a fait quelques expériences sur l'hyperoxyde argentique et a trouvé qu'on ne l'obtient pas réellement à l'état d'hyperoxyde pur, mais à celui d'un sel argentique basique, dans lequel l'excès de base est de l'hyperoxyde, que ce soit du nitrate ou du sulfate argentique qu'on ait employé pour sa préparation.

Pour préparer cette combinaison, il place sur un support en verre, dans une capsule de platine, un cylindre poreux qui est fermé en bas par une vessie, et il verse ensuite une dissolution de nitrate ou de sulfate argentique, soit dans la capsule, soit dans le cylindre jusqu'à une hauteur convenable. L'opération est la plus rapide et donne le produit le plus abondant lorsqu'on emploie une dissolution de 1 p. de nitrate argentique dans 8 parties d'eau. L'on introduit ensuite dans le cylindre un gros fil de platine qu'on met en communication avec l'un des pôles d'une pile de 4 5 couples zinc-cuivre, tandis que l'on réunit l'autre pôle avec la capsule de porcelaine. Au bout d'une heure, on obtient 2 grammes d'hyperoxyde. Si la capsule sert l'électrode négatif, l'oxyde s'y dépose en petits cristaux ; si au contraire c'est le fil qui est l'électrode négatif, alors les cristaux deviennent plus grands et plus beaux et se déposent sur le fil.

Il faut ensuite laver l'hyperoxyde pour enlever l'eau-mère ; mais il n'est pas facile de savoir quand cette opération est achevée, parce que la combinaison cristallisée contient aussi nn sel argentique, que l'eau enlève aussi peu à peu, sans que l'on puisse réussir à laver complétement l'hyperoxyde, parce qu'il se dissout un peu d'oxyde argentique dans l'eau, tandis qu'il se dégage de l'oxygène.

Après avoir été séché à l'air, il perd à 100° entre 2,45 et 2,51 p. 100 d'eau, que M. *Fischer* considère comme de l'eau de combinaison. A 150° et 200°, l'hyperoxyde perd son oxygène, et à une température plus élevée, il dégage aussi les éléments de l'acide.

(1) Revue scientif. et industr., XIX, 101.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 237.

Digitized by Google

La combinaison qu'on obtient avec le nitrate argentique se compose, d'après son analyse, de $\dot{A}g\dddot{N} + 4\,\dot{A}g + 2\dot{H}$, et celle que fournit le sulfate argentique est $\dot{A}g\dddot{S} + 4\,\dot{A}g + 2\dot{H}$. Il est moins fréquent qu'un excès de base soit formé par un oxyde supérieur que par un sulfure supérieur.

Enduit d'argent pour la fabrication des miroirs. — M. *Drayton* (1) a pris un brevet en Angleterre pour un procédé dans lequel l'on emploie l'argent pour recouvrir les glaces d'une surface miroitante qui offre une surface métallique d'une beaucoup plus grande perfection que l'étamage ordinaire. On neutralise une dissolution d'argent dans l'acide nitrique avec de l'esprit de corne de cerf, jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité de carbonate argentique, on filtre et l'on mélange la liqueur claire avec une dissolution d'essence de cassis dans l'alcool. On étend cette dissolution sur la surface de verre bien propre, et l'on verse dessus une dissolution alcoolique d'essence de girofle. On peut aussi mélanger cette dernière rapidement avec la dissolution argentique avant de l'étendre sur le verre. Au bout d'un quart d'heure, on aperçoit un nuage pourpre qui s'étend peu à peu sur toute la couche, jusqu'à ce qu'enfin cette dernière soit devenue entièrement opaque. L'opération est alors terminée, et en retournant la glace, on a un miroir de la plus grande perfection, qui est dû à ce que l'argent réduit qui est appliqué contre le verre acquiert exactement le même degré de poli qu'a la glace. Ce miroir est plus obscur, en vertu de la perfection de la surface métallique, et égale presque complétement les miroirs métalliques, qui sont bien supérieurs aux miroirs étamés ordinaires. L'objection qu'on a faite à ces miroirs de M. *Drayton* est l'inconvénient qu'ils présentent de se piquer au bout d'un certain temps; il se forme des taches brunes qui paraissent être dues à la résinification des essences qui servent à la réduction de l'argent, et qui apparaissent aux endroits où des traces d'essence se sont trouvées enfermées entre la couche d'argent et le verre.

Or. — Oxyde aureux. — M. *Figuier* (2) a publié une recherche très instructive sur les oxydes de l'or et particulièrement sur l'oxyde aureux.

En 1811, j'ai découvert le chlorure aureux et l'oxyde aureux et les ai décrits dans les Mémoires de l'Académie des Sciences de Stockholm, où mon Mémoire n'a toutefois trouvé place qu'en 1813, p. 185 et suiv. J'étais occupé alors de recherches sur les proportions chimiques, et je portais toute mon attention sur ce qui avait trait à la composition, de sorte que je m'étais contenté de préparer le chlorure et l'oxyde aureux, et d'en déterminer la composition. Depuis lors, aucun chimiste, à ma connaissance, ne s'est occupé de ce sujet avant M. *Figuier*, qui a rectifié quel-

(1) L. and E. Phil. Mag., xxv, 546.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., xi, 336.

Digitized by Google

ques unes de mes données sur l'oxyde aureux. Ainsi, par exemple, je lui avais attribué une couleur verte et peu de stabilité, tandis que M. *Figuier* a prouvé qu'il est brun et ne se décompose pas si facilement. M. *Figuier* prétend que les expériences que j'ai décrites n'ont pas pu me fournir du chlorure aureux pur; cependant l'analyse que j'en ai publiée est la meilleure preuve de la pureté à laquelle je l'ai obtenu.

D'après les expériences de M. *Figuier*, l'on peut obtenir l'oxyde aureux par plusieurs procédés, parmi lesquels celui que j'ai suivi, et qui consiste à décomposer le chlorure aureux par la potasse, n'est pas le meilleur. Voici ceux qu'il indique :

1. Si l'on verse une dissolution de nitrate mercureux dans une dissolution de chorure aurique (rendu neutre préalablement par l'évaporation au bain-marie) avec la précaution de ne pas précipiter tout l'or, l'oxyde mercureux échange son oxygène contre le chlore, et l'on obtient dans la dissolution du chlorure mercurique, tandis que l'oxyde aureux se précipite sous forme d'une poudre violet foncé. Si la dissolution devient violet-foncé sans précipiter l'oxyde aureux, ce dernier se précipite immédiatement quand on chauffe. Quand on verse le chlorure aureux dans le nitrate mercureux, l'on obtient, comme l'on sait, le pourpre de mercure de Mercadieu, qui n'est pas autre chose qu'un mélange de chlorure mercureux et d'oxyde aureux, qui se forme toujours quand le sel mercureux domine.

2. On traite du chlorure aureux préparé en exposant le chlorure aurique à 150°, tant qu'il dégage du chlore, par une lessive de potasse caustique qui le convertit en oxyde aureux, dont la majeure partie ne se dissout pas et forme une poudre violet-noir, mais dont une partie se dissout et communique à la potasse une couleur jaune. Si l'on neutralise la lessive après l'avoir décantée par de l'acide nitrique, sans toutefois la saturer complétement, l'oxyde aureux dissous se précipite sous forme d'une gelée violet-foncé.

3. Si l'on précipite par de l'acide nitrique une dissolution d'oxyde aurique dans la potasse, qu'on ajoute de l'acide acétique, et qu'on évapore ensuite presque à siccité, la majeure partie de l'or se sépare sous forme d'oxyde aureux.

4. La combinaison d'oxyde aurique et de potasse, avec excès de potasse, dépose de l'oxyde aureux pendant la concentration, quelquefois à la température ordinaire, mais plus facilement quand on fait bouillir. Quand on ajoute de l'acétate, du tartrate ou du citrate potassique, ou d'autres dissolutions de matières organiques, on obtient de l'oxyde aureux par l'ébullition ou par l'évaporation du mélange.

L'oxyde aureux est une poudre violette dont la couleur est si foncée qu'elle paraît noire. M. *Figuier* le considère comme un hydrate, mais il

Digitized by Google

n'a pas indiqué la quantité d'eau qu'il contient. Après avoir été séché à 100°, il est d'un violet bleuâtre, à 150° il se décompose en oxygène et or métallique. Il est insoluble dans l'eau, bien qu'il arrive quelquefois qu'il ne se précipite pas, mais qu'il forme une liqueur violet foncé qui traverse le filtre ; il se précipite toujours sous l'influence de la chaleur. Il est insoluble dans l'alcool. L'acide chlorhydrique le décompose en or métallique et chlorure aurique. L'acide iodhydrique et bromhydrique le convertissent en iodure et bromure d'une couleur brune foncée ; le premier, comme on sait, ne produit pas d'iodure aurique. L'eau régale le dissout complétement. Les oxacides même les plus puissants ne l'attaquent pas. Les alcalis caustiques fixes le dissolvent au moment de la précipitation ; mais quand il a été précipité, ils ne le redissolvent plus. L'ammoniaque forme avec l'oxyde aureux une espèce d'or fulminant violet qui détone même par le frottement d'un corps dur, mais la détonation est beaucoup moins forte que celle de l'or fulminant ordinaire. Il est plus stable que l'oxyde aurique, qui se réduit déjà à 245°, tandis que l'oxyde aureux ne s'altère pas à cette température. La lumière solaire est sans action sur l'oxyde aureux, tandis qu'elle détruit l'oxyde aurique. D'après l'analyse, il contient 3,83 à 3,95 p. 100 d'oxygène = $\dot{A}u$, qui, d'après le poids atomique qui a été indiqué dans ce qui précède, correspond à 3,91 p. 100 d'oxygène. Cette composition est la même que celle que j'avais trouvée dans l'origine, quoique j'aie dû la déduire de la composition du chlorure aureux.

Pourpre de Cassius. — M. *Figuier* a aussi examiné le pourpre de Cassius dont la composition était expliquée d'une manière si peu satisfaisante jusqu'à présent. Il a réussi à isoler chacun des éléments qui le composent pour en déterminer la nature, mais il s'est cependant trompé à cet égard. Les connaissances que nous avons acquises par ses expériences sur l'oxyde aureux nous prouvent évidemment que la couleur du pourpre de Cassius est due à l'oxyde aureux, et que la couleur rouge ou violet foncé que le chlorure aurique communique aux matières organiques, aux doigts par exemple, est aussi due à la formation d'oxyde aureux.

Il a préparé du pourpre de Cassius d'après la méthode ordinaire, l'a fait bouillir avec de la potasse caustique, et a séparé le stannate potassique par le filtre ; de cette manière il a délivré le pourpre de l'excès fortuit d'oxyde stannique, qui l'accompagne toujours dans sa préparation et dont la quantité varie constamment dans chaque expérience ; ce qui prouve qu'il ne s'y trouve que comme mélange fortuit. La partie qui était restée sur le filtre se dissolvait dans l'eau de lavage, après que la liqueur alcaline était enlevée, et donnait une dissolution violette. Tout le pourpre se dissolvait ainsi par le lavage et pouvait être précipité de la liqueur par

Digitized by Google

l'addition d'un peu de sel ammoniac. De cette manière il a obtenu le pourpre de Cassius à l'état de pureté. Il a déterminé l'eau en le chauffant au rouge, et en a trouvé 8,709 p. 100 ; le résidu a été redissous dans l'eau régale et l'or précipité par du sulfate ferreux. M. *Figuier* est arrivé ainsi à prouver que le pourpre de Cassius est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Oxide aureux.	44,41	1	44,30
Acide stannique.	48,61	3	48,02
Eau.	8,71	4	7,68
	101,73		100,00

$= \dot{A}u\,\dot{\dot{S}}n^3 + 4\,\dot{H}$.

Un pourpre de Cassius, qui avait été préparé d'après la méthode de M. *Pelletier*, dont nous parlerons plus bas, et qui le fournit sans excès fortuit d'oxyde stannique, de sorte qu'on ne l'a pas traité par la potasse, a donné à l'analyse 44,76 p. 100 d'oxyde aureux, 48,70 d'oxyde stannique et 8,28 d'eau ; excès de poids, 1,74 p. 100 (1). L'on voit, d'après cela, que ces analyses s'accordent ensemble. L'on a seulement négligé de déterminer l'oxygène de l'oxyde aureux, qui, d'après la formule, doit monter à 1,73 p. 100. Mais il paraît que cette détermination a complétement échappé dans l'analyse de ce corps, et si M. *Figuier* y avait fait attention, il n'aurait pas manqué de s'apercevoir que la formule qu'il a établie n'exprime pas la véritable composition du pourpre de Cassius ; car toutes les expériences qui ont été faites sur la manière dont le pourpre de Cassius se comporte quand on le chauffe au rouge, prouvent qu'il ne dégage que de l'eau et pas trace de gaz. Cependant l'on voit clairement que l'or, après la calcination, est réduit à l'état métallique. J'ai montré il y a longtemps que le pourpre de Cassius doit contenir une combinaison d'or, d'oxygène et d'oxyde stannico-stanneux, dans une proportion telle que, lorsque l'oxyde aureux se réduit, l'oxyde stannico-stanneux soit converti en oxyde stannique.

L'analyse de M. *Figuier* fournit la clef de cette proportion. La composition du pourpre de Cassius doit être exprimée, d'après les résultats numériques cités plus haut, par la formule $\dot{A}u\,\dot{\dot{S}}n + \dot{S}n\,\dot{\dot{S}}n + 4\,\dot{H}$, qui correspond à la composition centésimale suivante :

(1) M. *Figuier* s'est trompé à l'égard de l'eau dans ces deux calculs. Dans le premier calcul, il a obtenu 6,98 p. 100 d'eau, et dans le second 7,53, et c'est précisément cette erreur, intentionnelle ou non, qui lui a caché l'excès de poids qui aurait pu le guider pour trouver la véritable composition.

Digitized by Google

Oxyde stannique.	32,736
Oxyde stanneux.	14,618
Oxyde aureux.	44,772
Eau.	7,874
	100,000

L'oxyde stanneux réduit l'oxyde aureux à l'aide de la chaleur, et donne lieu à un mélange intime de 1 équivalent d'or avec 3 at. d'oxyde stannique. Ce résultat jette un nouveau jour sur les réactions de ce corps, entre autres celle de l'acide chlorhydrique, qui, en contact avec le pourpre de Cassius non calciné, produit du chlorure stannique et de l'or métallique, et que le pourpre calciné, traité par l'eau régale, lui cède l'or, qui s'y dissout et laisse un résidu de $\dddot{S}n\beta$, explication que nous devons aux recherches de M. *Figuier*. Il ne se serait peut-être pas trompé dans l'interprétation des résultats qu'il a obtenus s'il n'avait été induit en erreur par les opinions de M. *Frémy*, que nous avons déjà mentionnées, sur la nature de l'acide stannique et sur sa capacité de saturation.

M. *Figuier* recommande la méthode de M. *Pelletier*, comme étant la plus sûre pour préparer du pourpre de Cassius qui ait toujours une composition constante. Dans ce but, on dissout 20 gram. d'or, par exemple, dans 100 gram. d'eau régale (formée de 1 p. d'acide nitrique et 4 p. d'acide chlorhydrique), et l'on évapore l'acide libre au bain-marie. On redissout ensuite le chlorure ; on le filtre pour le séparer d'une petite quantité d'or réduit ; on étend d'eau de manière à avoir trois quarts de litre de liqueur, puis on y introduit de l'étain en grenailles. Au bout de quelques minutes, la dissolution devient brune et se trouble ; un quart d'heure plus tard, le pourpre de Cassius se dépose de la liqueur, qui est d'une couleur pourpre magnifique, et qui, au bout de quelques jours, dépose le pourpre qu'elle tient en dissolution. Il arrive quelquefois que le pourpre reste en dissolution dans la liqueur ; alors, pour l'en précipiter, il faut décanter la liqueur pour séparer l'étain, ajouter un peu de chlorure sodique, et chauffer légèrement.

Quand on décante la liqueur pourpre pour la séparer de l'étain, il faut avoir soin qu'elle n'entraîne pas de la poudre pesante et noire, qui se sépare ordinairement lorsqu'on n'emploie pas de l'étain parfaitement pur ; mais on peut facilement l'éviter par la lévigation.

Ce procédé fournit du pourpre de Cassius exempt d'acide stannique et d'une composition toujours constante ; mais le poids en est moins considérable que lorsqu'on fait usage d'une dissolution d'étain, qui donne un produit plus lourd, en vertu de l'oxyde stannique, qui y est contenu, et qui le rend d'un usage moins sûr pour l'application aux arts.

Digitized by Google

Oxyde aurique. — M. *Figuier* propose, à cause de sa simplicité, la méthode suivante pour préparer l'oxyde aurique. On dissout du chlorure aurique neutre dans de l'eau, on sature la dissolution aussi exactement que possible par du carbonate sodique, et l'on fait bouillir pendant une demi-heure. Il se sépare, dans cette opération, environ 87 p. 100 de l'or dissous, sous forme d'oxyde aurique. Pour obtenir la partie qui est en dissolution dans la liqueur, on rajoute une petite quantité de carbonate sodique, qui produit un faible dégagement d'acide carbonique, et donne lieu à de l'aurate sodique soluble, qui colore la liqueur en vert jaunâtre. Enfin, en saturant exactement l'alcali par de l'acide sulfurique, et chauffant le mélange, on précipite le reste de l'oxyde aurique. Un excès d'acide redonnerait lieu à une petite quantité de chlorure aurique. Le dernier précipité est jaune clair, tandis que le premier est brun foncé, différence qui est due à des quantités inégales d'eau de combinaison. Le précipité jaune-clair en renferme 29 p. 100, et le brun foncé 24 p. 100 seulement. Il croit pouvoir exprimer ces proportions par $\dddot{\text{A}}\text{u} + 8\dot{\text{H}}$ et $\dddot{\text{A}}\text{u} + 10\dot{\text{H}}$, bien qu'elles soient pour le moins très peu communes.

L'oxyde aurique perd son oxygène et se réduit à l'état métallique à 245°. Le gaz hydrogène ne l'altère qu'avec le concours d'une légère chaleur; la réduction est alors accompagnée d'une ignition qui se propage à la surface de l'oxyde aurique. Si l'on mélange dans de l'eau chaude de l'oxyde aurique avec de l'iode, il se forme une poudre jaune-pâle, qui reste en suspension dans la liqueur, et qu'on peut recueillir après avoir décanté cette dernière. Il la considère comme de l'iodure aurique, combinaison qu'on n'avait pas pu préparer jusqu'à présent; mais il n'ajoute pas s'il se dégage de l'oxygène; elle n'est donc probablement qu'une combinaison d'oxyde aurique ou aureux avec de l'acide iodique. Quand on chauffe l'oxyde aurique dans de l'alcool, il est ramené à l'état métallique.

L'oxyde aurique qu'on obtient d'après la méthode de M. *Figuier*, se dissout à peine dans l'hydrate potassique. Mais si l'on dissout dans de l'hydrate potassique de l'oxyde aurique préparé d'une autre manière, et qu'on concentre la dissolution dans un exsiccateur, sans avoir recours à la chaleur, on obtient un sel vert-jaunâtre, soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution, dans ce dernier véhicule, précipite l'or à l'état métallique quand on la porte à l'ébullition.

M. *Figuier* s'est donné beaucoup de peine pour prouver que l'idée que j'avais émise sur l'existence probable d'un oxyde d'or intermédiaire à l'oxyde aureux et à l'oxyde aurique, savoir $\ddot{\text{A}}\text{u}$, était fausse. Maintenant qu'il nous a appris à connaître l'oxyde aureux et les différentes nuances de couleurs auxquelles il donne lieu, j'accorde sans hésitation que les motifs qui m'avaient fait supposer l'existence d'un composé de ce genre, c'est-à-dire les combinaisons rouges, tombent d'eux-mêmes, et que ces

Digitized by Google

propriétés sont évidemment celles de l'oxyde aureux. Mais après avoir montré que les matières organiques en contact avec du chlorure aurique mélangé avec un alcali en précipitent de l'oxyde aureux, il a été plus loin dans la recherche de ces preuves, et a même cherché à démontrer que la couleur rouge et même violette que les matières organiques revêtent par le contact avec le chlorure aurique, n'est point due à l'oxyde aureux, mais à de l'or métallique combiné avec elles. Toutefois il est clair que le chaînon $\dot{A}u$ ou $\dot{A}u$ doit exister, bien que nous n'ayons pas encore découvert les circonstances dans lesquelles il se produit.

Acide aurique. — En revanche, M. *Figuier* a cherché à prouver que l'or possède un degré d'oxydation supérieur à l'oxyde aurique, et cela en faisant observer que lorsqu'on évapore à l'aide de l'ébullition une dissolution d'oxyde aurique dans la potasse caustique, elle précipite de l'oxyde aureux (opération qui est une des méthodes qu'il indique pour le préparer) sans que tout l'oxyde aurique en dissolution se sépare de la liqueur, et l'on obtient une dissolution d'oxyde aurique dans la potasse, qui ne produit plus d'oxyde aureux. Dans toutes les expériences qu'il a faites en vue de s'assurer si cette décomposition était accompagnée d'un dégagement d'oxygène, il a toujours obtenu un résultat négatif. De là il conclut que, sous l'influence de la potasse, une partie de l'oxyde aurique se suroxyde aux dépens de l'autre partie, qui est ramenée à l'état d'oxyde aureux. Cette idée ne peut être exacte que dans un seul cas, savoir, celui où l'hydrate potassique employé aurait été préalablement assez fortement calciné pour qu'en le dissolvant ensuite dans l'eau il dégageât de l'oxygène, en vertu de la décomposition de l'hyperoxyde. Préparé de cette manière, il ne peut pas contenir trace de matières organiques, et si avec de la potasse de cette nature, l'ébullition précipite de l'oxyde aureux, la conclusion de M. *Figuier* est juste. En France on fait un très grand usage de potasse à l'alcool ; or celle-ci contient de petites quantités d'acétate et d'oxalate potassiques, qui supportent à la fusion une température très élevée sans se décomposer. Dans la plupart des cas où l'on emploie la potasse, ces corps étrangers sont sans influence ; mais, dans celui qui nous occupe, ils occasionnent une précipitation abondante d'oxyde aureux. M. *Figuier* ajoute en outre que, lorsqu'il essayait de séparer l'acide aurique supposé, la liqueur dégageait une quantité notable de gaz acide carbonique, dont il attribue la présence à l'action de l'air ; il se précipitait alors ordinairement de l'oxyde aurique, et le reste de l'or contenu dans la dissolution communiquait à cette dernière une couleur verte, développait du gaz oxygène, et se précipitait à l'état métallique. Il paraîtrait donc, d'après cela, que l'oxyde aureux ne se formait pas en vertu de la production d'un degré d'oxydation plus élevé, mais par l'influence des matières organiques que contenait l'hydrate potassique.

Digitized by Google

MM. *Splittgerber* (1) et *Schubart* (2) ont publié des Mémoires sur la coloration en rouge du verre en fusion. M. *Splittgerber* a montré d'une manière assez évidente que les deux oxydes de l'or peuvent se trouver dans du verre fondu, malgré la haute température. L'oxyde aurique a une puissance colorante trop faible pour être appréciable. De sorte que lorsqu'on fond du verre contenant de l'or, en donnant libre accès à l'air, il devient incolore, tandis que lorsqu'on le soumet à une espèce de feu de réduction, opération connue sous le nom de mettre en couleur, l'oxyde aurique est ramené à l'état d'oxyde aureux, et le verre acquiert cette belle couleur rouge si recherchée ; si l'on prolonge trop la mise en couleur, ou que la chaleur soit trop forte, l'or est réduit à l'état métallique, il se sépare en petites paillettes jaunes, le verre devient opaque et hépatise par réflexion. Tous ces phénomènes se trouvent parfaitement expliqués par les recherches de M. *Figuier*.

Osmium. — M. *Frémy* (3) a publié des recherches importantes sur l'osmium. Pour le préparer, il procède de la manière suivante : il introduit dans un grand creuset de terre un mélange de 100 grammes d'osmiure iridique, bien pulvérisé, et de 300 grammes de salpêtre, et chauffe le tout pendant une heure dans un fourneau qui a un bon tirage, car il s'échappe d'abondantes fumées d'acide osmique qui seraient très dangereuses à respirer. M. *Frémy* estime que la perte est moindre que les frais et la peine qu'on aurait en faisant l'opération dans une cornue de grès. Lorsque la masse fondue a acquis la consistance d'une crème, on la verse sur une plaque de métal, en ayant soin d'opérer en plein air pour éviter les fumées d'acide osmique. On pulvérise ensuite rapidement la masse, on l'introduit dans une cornue tubulée dans laquelle on peut verser à volonté de l'acide nitrique par un tube qui y pénètre par la tubulure. On réunit la cornue avec un récipient ; puis, après y avoir versé de l'acide nitrique, on la place sur un bain de sable, et l'on chauffe. L'acide osmique ne tarde pas à se dégager en abondance et d'une grande pureté, et se rend dans le récipient. L'opération est terminée quand de nouvelles additions d'acide nitrique ne donnent plus lieu à de nouveaux dégagements d'acide osmique. Le résidu dans la cornue, délayé dans l'eau et jeté sur un filtre, y dépose des oxydes d'osmium et d'iridium qui, convenablement lavés, se dissolvent entièrement dans l'eau régale, et produisent, avec le sel ammoniac, des sels doubles presque absolument insolubles.

Si l'on délaie ce précipité brun, qui est un mélange des deux sels, dans de l'eau dans laquelle on fait passer un courant d'acide sulfureux, le chlorure iridique est ramené à l'état de sesqui-chlorure qui se dissout

(1) Pogg. Ann., LXI, 144.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 305.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 511.

Digitized by Google

dans la liqueur, mais le chlorure osmico-ammonique ne se décompose pas et reste à l'état insoluble. Ces deux métaux, qu'on ne peut séparer que difficilement par d'autres moyens, se laissent séparer très facilement par cette méthode. (Nous verrons cependant plus bas que cette assertion n'est pas parfaitement exacte.) La dissolution fournit après l'évaporation des cristaux de chlorure sesqui-iridico-ammonique, et lorsqu'on chauffe ces derniers avec précaution dans un creuset, l'on obtient de l'iridium métallique, qui conserve la forme des cristaux.

Le sel double d'osmium produit de l'osmium métallique quand on le chauffe dans un courant de gaz hydrogène. M. *Frémy* a brûlé de l'osmium dans du gaz oxygène et a obtenu le même résultat que moi, savoir, $\dddot{O}s$.

Quand on sature de l'acide osmique par de la potasse concentrée et qu'on verse de l'alcool goutte à goutte dans la dissolution, la liqueur s'échauffe, devient légèrement rose, et précipite une poudre cristalline en abondance, formée de sesqui-oxyde osmique, $\dddot{O}s$, et de potasse. M. *Frémy* désigne ce degré d'oxydation par *acide osmieux*. On ne peut pas le séparer d'un alcali à l'aide d'un acide, parce qu'au moment de la séparation il se partage en oxyde osmique, $\ddot{O}s$, et en acide osmique, $\dddot{O}s$. Quand nous parlerons des sels, je reviendrai aux combinaisons de l'acide osmieux avec les bases.

Lorsqu'on dissout de l'osmite potassique dans de l'eau froide, et qu'on ajoute de l'ammoniaque, il se précipite une poudre jaune d'une composition particulière que M. *Frémy* a déterminée avec une grande sagacité. L'acide osmieux en contact avec l'ammoniaque cède 1 at. d'oxygène à un équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque, et il en résulte 1 at. d'amidogène $\text{N}H^2$ et 1 at. d'oxyde osmique $\ddot{O}s$, qui se combinent ensemble pour former le composé $\ddot{O}s + \text{N}H^2$. Mais comme, jusqu'à présent, on n'a pas pu obtenir l'acide osmieux à l'état isolé, M. *Frémy* n'a pas non plus réussi à préparer ce corps, qu'il a appelé *osmiamide*, à l'état isolé ; il reste en combinaison avec le sel qui a servi à sa préparation. Ainsi lorsqu'on verse de l'ammoniaque goutte à goutte dans une dissolution d'osmite potassique, ce dernier devient brun-jaunâtre et l'amide reste en combinaison avec le sel non décomposé. Mélange-t-on, au contraire, une solution de sel ammoniac avec une dissolution d'osmite potassique, alors la moitié du sel ammoniac ajouté forme du chlorure potassique, et l'autre moitié donne naissance à une combinaison de 1 at. de sel ammoniac et 1 at. d'osmiamide $= \text{N}H^4Cl + \text{N}H^2\ddot{O}s$, qui est insoluble dans la solution saline. M. *Frémy* a étudié avec le plus de soin cette dernière combinaison. Elle constitue une poudre cristalline jaune, insoluble dans l'alcool, et qui se dissout dans l'eau, en lui communiquant une couleur jaune. L'eau bouillante la décompose en acide osmique qui se dégage et oxyde osmique qui se précipite. Il est

Digitized by Google

probable que, dans cette réaction, il se reforme de l'ammoniaque, en vertu de la suroxydation de l'osmium. Quand on la chauffe seule dans une cornue, elle produit un sublimé de sel ammoniac, dégage du nitrogène et se convertit en osmium métallique qui forme le résidu. Cette réaction est un moyen excellent pour séparer l'osmium de l'osmiate potassique; on ramène d'abord ce dernier, au moyen de l'alcool, à l'état d'osmite potassique, qu'on décompose ensuite par l'addition d'une dissolution de sel ammoniac avec laquelle on lave le précipité, et celui-ci, sous l'influence de la chaleur, reproduit tout l'osmium qui était dissous à l'état métallique, et avec l'éclat métallique.

Quand on traite ces combinaisons, qui renferment de l'osmiamide, par un excès d'hydrate potassique, l'amide se décompose de telle façon que l'oxyde osmique se suroxyde à l'état d'acide osmique, aux dépens de l'eau, et l'amidogène est converti en ammoniaque qui se dégage.

M. *Frémy* a annoncé qu'il est occupé d'une monographie de l'osmium, dont ces résultats ont été extraits.

Ruthénium. — M. *Osann* publia, en 1828 (1), des expériences détaillées sur les matières qui composent le résidu qu'on obtient en traitant les minerais de platine de Sibérie par l'eau régale, pour en extraire le platine, et crut avoir trouvé deux nouveaux oxydes métalliques, dont il désigna les radicaux par *plurane* et *ruthénium*. Il réussit à obtenir le dernier à l'état métallique, en le traitant par le flux noir à une très forte chaleur, d'où il retira un culot métallique d'une couleur jaune, comprise entre le jaune d'or et celui de la pyrite de fer. Bien que ces recherches eussent été faites avec soin, elles ne conduisirent à aucun résultat décisif, et firent simplement entrevoir un nouveau champ d'opérations. M. *Claus* (2) s'est emparé de ce sujet et a fait une étude approfondie de ces résidus de platine. Il en a séparé un nouveau métal auquel il a donné le nom de ruthénium, pour justifier les efforts de son prédécesseur; car plusieurs propriétés de ce métal à l'état de dissolution se trouvent consignées dans le Mémoire de M. *Osann*; mais la masse métallique à laquelle ce chimiste avait donné ce nom n'a aucune ressemblance avec le ruthénium préparé par M. *Claus*. Les expériences de M. *Claus* l'ont mis à même de confirmer les données de M. *Frémy* sur l'osmite potassique, et l'ont conduit à découvrir différentes propriétés des sels de l'iridium et du platine, dont je rendrai compte en temps et lieu.

Pour extraire le ruthénium des résidus de platine il procède de la manière suivante :

(1) Pogg. Ann., xiv, 329-371.

(2) Mémoire manuscrit, dont on trouve un extrait dans Öfversigten af K. V. Akad. Förhandlingar, 1845. p. 1.

Digitized by Google

15 livres de résidus ont été fondues avec 30 livres de salpêtre à une forte chaleur et pendant deux heures. La masse refroidie a été pulvérisée et ensuite épuisée par l'eau. La dissolution était rouge-brun et contenait en dissolution dans la potasse, outre l'acide nitreux, des oxydes d'iridium, de ruthénium, de l'acide titanique, de l'acide silicique et de l'acide chromique. La majeure partie du nouveau métal reste cependant dans la portion insoluble dans l'eau. Ce résidu insoluble a été ensuite traité dans une cornue, par la moitié de son poids d'eau régale, et le mélange distillé presque à siccité, en recueillant l'acide osmique dans un récipient. La masse dans la cornue a été reprise par l'eau et la dissolution filtrée; mais la majeure partie ne se dissolvait pas.

En traitant cette dissolution par du carbonate potassique, on a obtenu un précipité contenant un mélange d'oxyde ferrique et d'oxyde ruthénique, qu'on a redissous dans l'acide chlorhydrique. Un morceau de zinc plongé dans cette dissolution en a précipité une portion du ruthénium, dont l'autre portion est restée en dissolution avec le fer et le zinc.

La liqueur alcaline était brune et passait peu à peu au jaune dans le vase de bois dans lequel on la conservait. L'addition d'une solution très concentrée de carbonate potassique y a produit alors un précipité blanc qui devenait rougeâtre à l'air, et repassait au blanc par la dessiccation. Ce précipité se dissolvait dans l'acide chlorhydrique, en lui communiquant une couleur verdâtre, et laissait un résidu d'acide titanique mélangé avec un peu d'acide silicique. En faisant ensuite bouillir la dissolution, après avoir ajouté de l'acide nitrique, on a obtenu par l'évaporation de l'oxyde iridique bleu qui se séparait de la liqueur. La dissolution filtrée a produit avec le chlorure potassique un précipité de chlorure iridico-potassique; puis elle a été évaporée à siccité, et le résidu chauffé au rouge dans un courant de gaz hydrogène, tant qu'il dégageait de l'acide chlorhydrique. En soumettant ensuite la masse à des lavages à l'eau, pour enlever le chlorure potassique, il est resté une poudre métallique contenant de l'iridium, du ruthénium et du rhodium.

Cette poudre métallique et une portion de la masse pulvérulente et noire des résidus de platine, qui était insoluble soit dans la potasse, soit dans l'eau régale, ont été soumises ensuite au même traitement. Ce résidu pesait actuellement 11 ½ livres. On l'a mélangé avec du chlorure potassique et chauffé au rouge par petites portions dans un courant de chlore. Le sel double qui en est résulté a été dissous dans l'eau et précipité, avec le concours de l'ébullition, par une solution concentrée de borax, qui séparait l'oxyde ferrique souillé par un peu d'oxyde ruthénique et rhodique, qu'on précipitait ensuite à l'état métallique au moyen du zinc, après les avoir tous trois redissous dans l'acide chlorhydrique. En chauffant au rouge le mélange de ruthénium et de rhodium ainsi obtenu,

Digitized by Google

avec du sel marin et dans un courant de chlore, on a produit un sel double, dont l'alcool extrait le sel double de ruthénium, qui est soluble, et laisse le sel rhodique insoluble.

La plus grande partie du gros résidu a été refondue une seconde fois avec du salpêtre, à une chaleur très forte et pendant longtemps, et la masse refroidie a été épuisée par l'eau, qui en a extrait une combinaison impure d'oxyde ruthénique et de potasse. Le résidu insoluble, soumis de nouveau au même traitement par le salpêtre, a produit encore une portion de ruthénate potassique, et le dernier résidu qui n'était plus attaqué par le salpêtre était de l'oxyde rhodique contenant du fer, mais exempt de ruthénium. On a pu en retirer le rhodium à l'état soluble, sous forme de sel double, en le traitant à une température élevée par le sel marin et le chlore.

Pour séparer l'oxyde ruthénique de la dissolution de la combinaison potassique, on a saturé la potasse par de l'acide nitrique, qui produisait un précipité noir velouté. En reprenant ce précipité par de l'eau régale, il donna une dissolution verte qui ne tarda pas à devenir jaune, et l'on se débarrassa de l'acide silicique en évaporant presque à siccité, de manière à le rendre insoluble dans la petite quantité d'acide libre qui restait; en redissolvant ensuite le sel dans l'eau, l'acide silicique ne s'y dissolvait pas. L'on a concentré ensuite la dissolution et les eaux de lavages, on les a mélangées avec un excès d'une dissolution saturée de chlorure potassique, qui précipitait une poudre cristalline presque noire, qu'on a repris par l'eau pure, et qui, après une nouvelle cristallisation, était propre à servir à la préparation du ruthénium ou de son oxyde.

Pour obtenir le ruthénium, l'on a chauffé ce sel dans un courant d'hydrogène, et l'on a enlevé ensuite le chlorure potassique par des lavages à l'eau pure; le métal se présente après cette opération sous forme d'une poudre gris foncé. Quand on le traite par le borax dans la flamme du chalumeau, il s'agglutine faiblement et forme une masse analogue au platine spongieux, mais il ne communique pas trace de coloration au verre dans le feu d'oxydation. Lorsqu'on réduit l'oxyde ruthénique de la même manière, il produit un métal gris clair et doué de l'éclat métallique. Le ruthénium joue à l'égard du rhodium le même rôle que l'iridium à l'égard du platine. Il a le même poids atomique que le rhodium, et les combinaisons oxygénées et chlorées offrent les mêmes proportions. Il possède une plus grande affinité pour l'oxygène que les autres métaux qui accompagnent le platine: aussi s'oxyde-t-il facilement par la calcination, et ne peut pas être ramené à l'état métallique à l'aide d'une plus forte chaleur, comme les autres métaux. Il est faiblement attaqué par l'eau régale bouillante; la liqueur prend une faible teinte jaune brunâtre, mais la majeure partie reste inaltérée, à moins qu'on ne rajoute de nouvelle eau régale, qui dissout de nouveau une petite quantité de métal; il fau-

Digitized by Google

drait donc employer des quantités considérables d'eau régale pour dissoudre une quantité très minime de ruthénium. Pour se procurer une dissolution de ruthénium à l'aide du métal, il faut, ou bien l'oxyder par la fusion avec de l'hydrate potassique et un peu de salpêtre, ou bien avec du salpêtre seul; on obtient ainsi l'oxyde en combinaison soluble avec la potasse. On peut aussi mélanger le métal avec du chlorure potassique ou sodique, et le chauffer dans un courant de chlore. Lorsqu'on chauffe le ruthénium seul dans un courant de chlore, l'excès de ce dernier entraîne une fumée jaune qui se dépose, mais la majeure partie du métal n'en est pas attaquée. Il est inattaquable dans le bisulfate potassique en fusion. Le symbole de ce métal peut être représenté par Ru.

L'oxyde ruthénique est composé de 2 at. de métal et 3 at. d'oxygène $= \dddot{\text{Ru}}$. On le prépare en précipitant un chlorure par un alcali, ou bien en fondant le métal avec du salpêtre dans un creuset d'argent, jusqu'à ce que tout boursouflement ait cessé; la masse se dissout alors dans l'eau et la colore en jaune, et au moyen d'acide nitrique ajouté en excès, on précipite l'oxyde ruthénique de la dissolution. Cet oxyde est noir, volumineux, et retient, quelle que soit la manière dont on le prépare, un peu de potasse, qu'on peut difficilement enlever complétement par des lavages. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique, propriété qui fournit le meilleur moyen de préparer le chlorure. Quand on chauffe le ruthénium au rouge à l'air libre, il s'oxyde et se convertit en une poudre noire, qui, lorsqu'elle a cessé d'augmenter de poids, est l'oxyde ruthénico-ruthéneux $= \dot{\text{Ru}} + \dddot{\text{Ru}}$. L'on n'a cependant pas pu jusqu'à présent préparer l'oxyde ruthéneux ou l'une de ses combinaisons. M. *Claus* a désigné l'oxyde ruthénique par le nom d'acide ruthénique, parce qu'il forme plus facilement que les autres métaux du platine des combinaisons déterminées, solubles dans l'eau. Je ne trouve pas qu'on puisse avec plus de raison appeler cet oxyde un acide plutôt que l'oxyde plombique ou l'oxyde stanneux, qui produisent aussi des combinaisons solubles avec la potasse, surtout en considérant que l'oxyde ruthénique forme des sels avec les oxacides, bien que ceux-ci n'aient pas encore fait l'objet d'une étude spéciale.

L'on obtient le sulfure ruthénique en précipitant la dissolution du chlorure par du sulfide hydrique. Le précipité $= \overset{\prime\prime\prime}{\text{Ru}}$ est d'une couleur jaune brunâtre. D'après mes propres expériences, il se distingue des sulfures des autres métaux du platine, en ce qu'il se dissout, pour ainsi dire instantanément, dans de l'acide nitrique de 1,22 D. avec dégagement de gaz oxyde nitrique, sans qu'il y ait du soufre mis en liberté, et en produisant une dissolution jaune rougeâtre de sulfate ruthénique. Quand on chauffe le sel à l'abri du contact de l'air, il s'agglutine, devient gris-clair, et acquiert l'éclat métallique; et quand on le grille à une chaleur rouge

Digitized by Google

modérée, il se convertit en une poudre jaune, qui est du sulfate ruthénique avec excès de base.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas complétement le ruthénium de ses dissolutions, et la liqueur filtrée, quoique saturée d'hydrogène sulfuré, a une belle couleur bleue, propriété que ne partage aucun des autres métaux du platine, bien que plusieurs d'entre eux ne soient pas non plus précipités entièrement par l'hydrogène sulfuré. La nature de cette combinaison bleue n'a pas encore été examinée. On l'obtient aussi en précipitant le ruthénium par le zinc; mais le zinc finit à la longue par la détruire. Elle se produit encore quand on mélange une dissolution de ruthénium avec du cyanure mercurique.

Au commencement il était facile de confondre le ruthénium avec l'iridium, parce que la couleur brune des dissolutions de ses chlorures est parfaitement semblable à celle qu'on attribuait au chlorure sesqui-iridique. Mais M. *Claus* s'est appliqué à montrer que la couleur des dissolutions de ce dernier était due à la présence du ruthénium, et qu'elle n'est point celle du sel iridique. Lorsqu'on mélange une semblable dissolution noir-brun de sesqui-chlorure iridique avec une solution de borax, l'oxyde ruthénique se précipite, tandis que le sel iridique n'en est pas décomposé. Quand j'en serai aux sels de l'iridium, je mentionnerai une expérience que j'ai faite, et qui ne s'accorde pas tout-à-fait avec cette dernière. Le sel double de ruthénium est soluble dans l'alcool, et peut, par ce moyen, être séparé du sel iridique double. De cette manière, il a réussi à mettre en évidence la différence de ces deux métaux. Le ruthénium se distingue aisément du rhodium par la couleur brun-foncé de ses chlorures doubles, et par leur solubilité dans l'alcool.

Iridium. Ses oxydes. — Nous venons de voir comment M. *Claus*, par la comparaison du ruthénium avec l'iridium, est arrivé à découvrir le chlorure sesqui-iridique pur, dont nous aurons l'occasion de reparler plus bas. La dissolution de ce sel pur ne donne pas de précipité quand on la mélange avec un petit excès de potasse caustique; mais quand on évapore la liqueur alcaline, elle précipite peu à peu un oxyde bleu, qui est une combinaison d'iridium avec 2 at. d'oxygène, et qui contient 4,273 p. 100 de potasse. Il paraît même, d'après l'analyse, qu'il contenait un peu plus d'oxygène que $\dot{\dot{I}}$, c'est-à-dire, en moyenne de trois analyses, 15,5 au lieu de 14,0. Quand cet oxyde a été chauffé à 180° et maintenu quelque temps à cette température, dans le but d'en chasser l'eau qu'il pouvait contenir, il produit à l'analyse 17,13 p. 100 d'oxygène (moyenne de 3 expériences), ce qui semble indiquer que l'oxyde iridique, en combinaison avec une base, peut se suroxyder, et que $\dot{\dot{I}}r$, aussi bien que $\dot{\dot{\dddot{O}}}s$, donne lieu à un acide qui se combine avec les bases, et qui probablement est la combinaison qui se forme quand on

Digitized by Google

fond l'iridium avec de la potasse et du salpêtre, bien qu'à cette occasion il se forme une quantité notable de $\dot{I}r$ bleu insoluble, et que la dissolution elle-même devienne bleue. Puisque $\dot{I}r$ contient 19,5 p. 100 d'oxygène, il paraîtrait, d'après cette expérience, que la portion de $\dot{I}r$, combinée avec la potasse, aurait passé à l'état de $\dot{I}r$ sous l'influence de la chaleur. M. *Claus* prétend que l'oxyde iridique est bleu, quand il ne renferme point d'oxyde ruthénique.

PLATINE; ACTION CATALYTIQUE. — M. *Dœbereiner* (1) a observé que la puissance catalytique du platine à l'état de noir de platine ou de mousse de platine, ou même de résidu de platine, après le traitement des minerais de platine par l'eau régale, est considérablement rehaussée quand on humecte le platine avec une lessive de potasse faible; cette augmentation d'activité est particulièrement appréciable à l'égard de la condensation des gaz.

COMBINAISON D'OXYDE PLATINEUX ET D'AMMONIAQUE. — M. *Reiset* (2) a exposé la base de platine qu'il a découverte à la distillation sèche à 110°, et a obtenu pour résidu, quand il ne se dégageait plus de produits volatils, un corps poreux grisâtre, qui est complétement insoluble dans l'eau et dans l'ammoniaque, et qui est composé de :

	Atomes.	Centièmes.
Platine.	1	79,68
Nitrogène.	2	11,43
Hydrogène.	6	2,35
Oxygène.	1	6,54

Conformément à la théorie métaléptique que M. *Reiset* a adoptée, il considère ce corps comme de l'oxyde ammonique, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 at. de platine $= \mathrm{N}\,\frac{\mathrm{Pt}}{\mathrm{H}^3} + \mathrm{O}$. D'après les théories chimiques ordinaires, il est tout simplement une combinaison d'oxyde platineux et d'ammoniaque $= \dot{\mathrm{P}}\mathrm{t} + \mathrm{N}\,\mathrm{H}^3$. Si on le chauffe en un point à 200°, il prend feu; l'incandescence se propage à travers toute la masse avec un bruit analogue à une effervescence, et il ne reste ensuite que du platine métallique. Soumis à la distillation sèche, il se décompose lentement en dégageant de l'eau, du gaz nitrogène et de l'ammoniaque. Il forme avec les oxacides des sels peu solubles, qui détonent quand on les chauffe, et qui paraissent être des sels doubles d'oxyde platineux et d'oxyde ammonique; ils n'ont toutefois pas été examinés.

NITRURE DE PLATINE. — Si l'on maintient la combinaison d'oxyde pla-

(1) Jahrbuch für Pharm., IX, 233.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 423.

Digitized by Google

tineux et d'ammoniaque à une température de 180° dans un petit appareil distillatoire, et sans que la température s'approche de 190°, elle dégage de l'ammoniaque et de l'eau, mais le nitrogène reste en combinaison avec le platine (1), et l'on obtient un nitrure de platine. 3 at de $\dot{Pt}\,\ddot{N}\,\dot{H}^3$ dégagent 3 at. d'eau et 2 équivalents d'ammoniaque. Il reste 1 at. $\ddot{N}\,Pt^3$ qui, à 195° et même quelquefois à 190°, se décompose subitement en platine et nitrogène. Le Mémoire ne donne aucun détail sur la nature de ce produit intéressant. Par l'analyse on a obtenu 3,7 p. 100 de nitrogène; d'après le calcul il devrait en contenir 3,8 p. 100.

Amalgame d'amidure d'oxyde platineux et d'ammonium. — M. *Peyrone* (2) a observé que lorsqu'on verse un mélange de la combinaison d'amidure de platine et de sel ammoniac avec un peu d'eau sur de l'amalgame de potassium, il se forme du sel ammoniac qui se dissout et une poudre noire qui se sépare sur le mercure. Cette poudre est une combinaison de mercure, dans laquelle il a trouvé, en outre, du platine et une forte proportion d'ammoniaque. Il s'agit de savoir maintenant si l'amidure de platine y est combiné avec le mercure, ou si la copule est en outre convertie en ammonium. Ce sujet mérite d'être étudié à fond.

Sels. Sulfites. — M. *Muspratt* (3) a publié un travail sur les sulfites.

Le *sel potassique*, par l'évaporation dans l'exsiccateur, se dépose en grands cristaux qui sont des rhomboctaèdres, très solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool, faiblement déliquescents à l'air, et d'une saveur amère. Ce sel est composé de $\dot{K}\,\dot{\dot{S}} + 2\,\dot{H}$; l'eau y entre pour 18,5 p. 100. On a obtenu le *bisulfite potassique* cristallisé en sursaturant une dissolution du sel neutre avec de l'acide sulfureux et ajoutant de l'alcool. Il se dépose en prismes rhomboïdaux bien déterminés, qui renferment 7,46 p. 100 d'eau, ou 1 atome. Le sel anhydre se forme quand on sursature une dissolution chaude et concentrée de carbonate potassique avec du gaz acide sulfureux, et se dépose à mesure qu'il se forme en grains durs et cristallins.

Le *sel sodique* cristallise en grands prismes obliques, renfermant 10 atomes ou 58,7 p. 100 d'eau, qu'ils perdent à l'air en s'effleurissant et en donnant lieu à une quantité notable de sulfate sodique. Le *bisulfite sodique* produit des cristaux opaques dont on n'a pas pu déterminer la forme; il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et contient 1 atome ou 8,62 p. 100 d'eau.

Le *sel ammonique* s'obtient en cristaux aciculaires soyeux, quand on dissout du gaz ammoniac dans de l'alcool fort, et qu'on y fait passer un cou-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 429.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 14.
(3) Ann. der Chem. und der Pharm., L, 259.

Digitized by Google

rant d'acide sulfureux. Il cristallise en aiguilles blanches et soyeuses qui contiennent 1 at. ou 13,40 p. 100 d'eau. Il se dissout lentement dans l'eau; la dissolution a une réaction alcaline et une saveur mordicante désagréable. Soumis à la distillation sèche, il perd son eau, puis la moitié de l'ammoniaque, et enfin on obtient un sublimé de bisulfite ammonique anhydre. L'on peut aussi préparer le sel acide anhydre en faisant passer simultanément un courant d'acide sulfureux et d'ammoniaque dans l'éther. Il se précipite alors en petits grains, sans réaction sur les couleurs végétales, et très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Exposé à l'air, il perd la moitié de l'acide, tandis que l'autre moitié se convertit en acide sulfurique. M. *Muspratt* a essayé de préparer du sulfite ammoniacal en opérant la réunion des gaz secs dans de l'éther privé d'eau par la distillation sur de la chaux vive; mais il n'a obtenu que du bisulfite ammonique, ce qui prouve que l'éther n'était pas anhydre.

L'acide sulfureux produit avec les terres et les oxydes métalliques des sels insolubles qui se dissolvent dans de l'eau contenant une forte proportion d'acide sulfureux. Lorsqu'on les dissout à l'aide de la chaleur dans un flacon fermé, ils déposent par le refroidissement des cristaux de sel neutre.

Le *sel barytique* cristallise en prismes hexagones, anhydres, opaques, et qui ne renferment qu'un peu d'eau interposée, qui occasionne une décrépitation quand on les chauffe. Il est inaltérable à l'air.

Le *sel strontique* se présente en grains cristallins et anhydres.

Le *sel calcique*, préparé comme les précédents, cristallise en prismes hexagones, quand on évapore la dissolution acide dans un exsiccateur où il est à l'abri de tout renouvellement d'air. Il contient 2 at. ou 23,24 p. 100 d'eau. Exposé à l'air, il s'effleurit et absorbe l'oxygène ambiant.

Le *sel magnésique* cristallise, au bout de quelques jours, en prismes rhomboïdaux obliques, qui renferment 3 at. ou 34 p. 100 d'eau. Il s'effleurit et s'oxyde à l'air.

Le *sel manganeux* se dépose de la dissolution acide en grains cristallins contenant 5 at. ou 42,03 à 40 p. 100 d'eau

Le *sel niccolique* se dissout si facilement dans l'excès d'acide, qu'on n'en obtient qu'une très petite partie à l'état cristallisé, sous forme d'une poudre cristalline verte, qui contient 4 at. ou 34,1 p. 100 d'eau; mais si l'on évapore cette dissolution, elle dépose des cristaux tétraédriques, contenant 6 at. ou 43,68 p. 100 d'eau.

Le *sel cobaltique* présente des cristaux rouges granuleux, qui renferment 5 at. ou 39,3 p. 100 d'eau.

Le *sel zincique* donne des cristaux prismatiques qui contiennent 2 at. ou 19,92 p. 100 d'eau.

Digitized by Google

Le *sel cuivreux* se forme, ou bien par double décomposition à l'aide de la chaleur, ou bien quand on fait passer un courant de gaz sulfureux dans de l'eau qui tient de l'oxyde cuivrique en suspension; la nouvelle combinaison se précipite en petits cristaux rouge-rubis, qui sont des prismes rhomboïdaux obliques, tandis qu'il se forme du sulfate cuivrique dans la liqueur. Si l'on dissout ces cristaux dans de l'eau contenant un grand excès d'acide sulfureux et qu'on évapore à une douce chaleur, on obtient ce sel, au bout de quelques jours, en grands cristaux pourpres, mais dont la poudre est rouge. Il est composé de $\dot{\mathrm{Cu}}\dddot{\mathrm{S}} + \dot{\mathrm{H}}$, et contient 8,1 p. 100 d'eau. Ce sel, ainsi que les sels doubles auxquels il donne lieu, se convertit sous l'influence d'une ébullition prolongée en oxyde cuivreux, tandis que l'acide sulfureux s'échappe entièrement.

M. *Böttger* (1) a trouvé que, lorsqu'on mélange une dissolution de sulfate cuivrique avec du sulfite ammonique, il se forme un précipité jaune verdâtre sale, qui se redissout en présence de l'acide sulfureux. Cette dissolution est verte; si on la chauffe lentement à 60°, elle dépose un sel en lames blanches irisantes et offrant toutes les couleurs de l'arc-en-ciel. La meilleure manière de l'obtenir est de sursaturer la dissolution de sulfite par de l'acide sulfureux, et d'ajouter ensuite un peu de sulfate cuivrique, de manière à remplir le flacon. Après cela on le bouche bien; on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps, et le sel lamelleux ne tarde pas à se déposer. Il est composé de $\dot{\mathrm{N}}\dot{\mathrm{H}}^4\,\dddot{\mathrm{S}} + 2\dot{\mathrm{Cu}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 2\dot{\mathrm{H}}$.

Lorsqu'on fait bouillir ce sel dans de l'eau, ou bien qu'on en fait bouillir la dissolution avant la cristallisation, elle dépose un sel d'un beau rouge cochenille qui, d'après l'analyse de M. *Böttger*, se compose de $\dot{\mathrm{Cu}}\,\dddot{\mathrm{S}}^2 + 2\dot{\mathrm{Cu}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 4\dot{\mathrm{H}}$. Ce sel est, par conséquent, un sel acide; on peut enlever l'excès d'acide en le soumettant à une ébullition prolongée, à la suite de laquelle il devient neutre et d'une couleur plus claire.

Revenons aux expériences de M. *Muspratt*.

Le *sel bismuthique* se précipite d'une dissolution saturée d'oxyde bismuthique dans l'acide nitrique, lorsqu'on y fait passer un courant de gaz acide sulfureux. Il est insoluble dans un excès d'acide sulfureux.

Le *sel argentique* se prépare de la même manière. Il forme une masse blanche caillebottée, peu soluble dans l'eau, et qui donne lieu à du sulfure argentique, en présence d'un excès d'acide sulfureux. Il est anhydre.

Le *sel uranique* s'obtient de la même manière et constitue un précipité jaune pâle $= \dddot{\mathrm{U}}\,\dddot{\mathrm{S}} + 3\dot{\mathrm{H}}$, qui renferme 13,38 p. 100 d'eau.

M. *Muspratt* semble croire que les sulfites sont probablement isomorphes avec les carbonates correspondants.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 410.

Digitized by Google

Plusieurs nouvelles classes de sels formés d'acide sulfureux et d'oxydes supérieurs de nitrogène. — M. *Frémy* (1) a préparé plusieurs nouvelles combinaisons qui sont engendrées par l'acide sulfureux et les oxydes supérieurs du nitrogène, sous l'influence de la potasse.

Si l'on fait passer simultanément dans une dissolution concentrée d'hydrate potassique un courant de gaz acide sulfureux et de gaz acide nitreux, préparé par l'acide nitrique et l'amidon, il se forme un nouveau sel potassique. On peut aussi l'obtenir en mélangeant du nitrite potassique avec du sulfite potassique, et en faisant passer de l'acide sulfureux dans le mélange. La liqueur ne tarde pas à se troubler et dépose de longues aiguilles soyeuses, qui sont peu ou point solubles dans une liqueur alcaline. Quelques heures suffisent pour préparer des centaines de grammes de ce sel, qui se dissout aussi avec difficulté dans l'eau pure; cette dernière n'en dissout que 2 p. 100. M. *Frémy* exprime la composition de ce sel par la formule $4\dot{K} + 7\dddot{S} + \cancel{N}H^2\ddot{S} + 3\cancel{H}$, et désigne l'acide par *acide sulfammonique.*

La formule $(\dot{K}\dddot{S} + \cancel{N}H^4\dddot{S}) + 3\dot{K}\dddot{S}^2 + \cancel{H}$ serait un peu moins absurde que la précédente; mais encore n'est-elle pas exacte, parce qu'un sulfate ne peut pas être neutre lorsqu'il renferme plusieurs atomes d'acide sulfurique, qui ne sont pas saturés par un corps qui peut leur enlever leur propriété d'acide libre.

Le *sel ammonique* se prépare de la même manière, mais jouit d'une plus grande solubilité dans l'eau. Lorsqu'on mélange sa dissolution avec des dissolutions de sels barytique, strontique, calcique, etc., etc., l'on obtient les nouvelles combinaisons sous forme de précipités cristallins blancs qui ont peu de stabilité; ils se décomposent bientôt en acide sulfurique libre, sulfate ammonique et sulfate terreux neutre.

M. *Frémy* a cité une réaction assez bizarre que voici : quand on décompose le sel barytique exactement par de l'acide sulfurique, on obtient le nouvel acide à l'état isolé dans la liqueur; cet acide a une saveur fortement acide, et reproduit les mêmes sels quand on le sature avec des bases; mais il se décompose, pour ainsi dire, immédiatement en acide sulfurique et sulfate ammonique. Si, par erreur, la formule de M. *Frémy* contenait un équivalent d'hydrogène de moins qu'il n'en faudrait réellement, on pourrait exprimer le sel par la formule $(\dot{K}\dddot{S} + \cancel{N}H^3\dddot{S}) + 3\dot{K}\dddot{S}^2 + 3\dot{H}$, et, dès lors, il appartiendrait à la même classe de sels découverte par M. *Jacquelain* (Rapport 1844, p. 106). Dans ce cas, la formation de la combinaison dépend de la présence de sulfate ammoniacal, et la décomposition est due à ce que ce sel se convertit en sulfate ammo-

(1) Comptes-Rendus, 16 sept. 1844.

Digitized by Google

nique, modification qu'éprouvent ces sels constamment sous l'influence de l'ébullition.

Quand on arrose ces sels avec de l'eau et qu'on les abandonne quelques heures à eux-mêmes, ils éprouvent une décomposition qui consiste en ce que la liqueur devient acide par la formation du bisulfate, et il en résulte un autre sel qui, si la base est de la potasse, se dissout dans la liqueur entre 55° et 70°, et qui se dépose, par le refroidissement, en belles lamelles cristallines. Il exprime la composition de ce sel par la formule $3\dot{K} + 5\dddot{S} + \ddot{N}\ddot{H}^2\dddot{S}$, et désigne l'acide qui y est contenu par *acide sulfamidique*. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, qui n'en dissout que 1,66 p. 100, et se décompose par l'ébullition. Il est anhydre et inaltérable à l'air.

Le sel ammonique de ce nouvel acide s'obtient de la même manière, et est doué d'une si grande solubilité dans l'eau, qu'il n'affecte que difficilement la forme cristalline.

Il est évident qu'en supposant, comme plus haut, un équivalent d'hydrogène de plus dans la composition de ces sels, on peut les exprimer par la formule $(\dot{R}\dddot{S} + \ddot{N}\ddot{H}^3\dddot{S}) + 2\dot{R}\dddot{S}^2$, dans laquelle le premier terme serait, pour le sel ammonique, le *parasulfat-ammon* de M. *Rose*, $\ddot{N}\dot{H}^4\dddot{S} + \ddot{N}\ddot{H}^3\dddot{S}$. Cependant cette formule suppose 1 équivalent d'hydrogène et 1 at. d'oxygène de plus que celle de M. *Frémy*. Il n'est pas possible de savoir actuellement ce qui en est réellement, car ce chimiste n'a pas encore fait connaître les détails de ses analyses; toutefois il paraîtrait qu'au lieu de deux nouvelles classes d'acides, nous aurions deux nouvelles classes de sels doubles.

Dans une notice postérieure (1), il a fait observer que si l'on fait passer de l'acide sulfureux dans du nitrite potassique rendu alcalin préalablement, la liqueur prend une consistance presque gélatineuse et dépose un sel blanc, qui ressemble au bistéarate potassique, et qui diffère des précédents quant à sa constitution.

Cette méthode est cependant évidemment la même que l'une de celles qui ont été citées pour préparer la première classe de ces sels, et l'on ne trouve aucune circonstance qui puisse faire entrevoir pourquoi l'on obtient l'un des sels plutôt que l'autre.

Le sel qui en résulte renferme de la potasse combinée avec un nouvel acide que M. *Frémy* appelle *acide sulfonitreux*, et qui se décompose immédiatement quand on cherche à le séparer de la base. Il renferme $3\dot{K} + 2\dddot{S} + 2\ddot{S} + \dddot{N} + 2\dot{H}$; cette composition empirique peut être représentée par la formule $2\dot{K}\dddot{S} + \dot{K}\ddot{S}^2\dddot{N} + 2\dot{H}$. Sous cette forme

(1) Comptes-Rendus, 21 oct. 1844.

Digitized by Google

il serait un sel double formé de sulfate potassique et d'un sel potassique d'acide sulfureux copulé, dans lequel la copule serait de l'acide nitreux, d'une manière analogue à l'oxyde nitrique qui sert de copule dans les sels découverts par M. Pelouze. Mais la formule pourrait être tout aussi bien :

$\dot{K}\,\dddot{S}^2 + \dot{K}\,\dddot{S}^2 + \dot{K}\,\dddot{N} + 2\,\dot{H}$ ou $2\,\dot{K}\,\dddot{S}^2 + \dot{K}\,\dddot{N} + 2\,\dot{H}$.

Si l'on dissout ce sel dans l'eau, qu'on rajoute une nouvelle quantité de potasse et qu'on y fasse passer un courant d'acide sulfureux, la liqueur dépose un autre sel, en grandes tables rhomboïdales qui ont une saveur alcaline très prononcée. Ce sel est soluble dans l'eau et ne se décompose pas quand on le mélange avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique. M. *Frémy* appelle l'acide de ce sel *acide sulfonitrique*, et exprime la composition du sel de deux manières différentes, savoir : $4\,\dot{K} + 7\,\dddot{S} + \dddot{S}\,\dddot{N}\,\dot{H}^2$, ou bien $4\,\dot{K} + 2\,\dddot{S} + 6\,\dddot{S} + \dddot{N} + 2\,\dot{H}$.

Lorsqu'on fait passer de l'acide sulfureux dans la dissolution alcaline de ce sel, il reproduit le sel que nous avons mentionné plus haut, et que M. *Frémy* désigne par sulfammonate potassique.

Ces données sont de la nature de celles qu'on communique d'avance à l'Académie des sciences de Paris dans le but de prendre date. Quand le Mémoire complet paraîtra dans la suite, l'on sera à même de mieux apprécier ces résultats.

ACTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR LES COMBINAISONS DE L'IODE ET DU CHLORE. — M. *Schlesinger* (1) a examiné l'action de l'acide nitrique sur quelques iodures et chlorures.

Chlorure mercureux. — Quand la densité de l'acide nitrique ne dépasse pas 1,30, cet acide n'exerce qu'une action faible sur le chlorure mercureux, même avec le concours de l'ébullition ; mais si l'on emploie de l'acide fumant de 1,46, et qu'on chauffe le mélange, l'un des atomes de mercure s'oxyde en dégageant de l'oxyde nitrique, le chlorure jaunit et redevient plus tard incolore, ainsi que l'acide, quand la réaction est terminée. On a alors, au lieu du chlorure mercureux, un corps plumacé cristallin, qui est du chlorure mercurique, et la liqueur renferme du nitrate et du chlorure mercurique qui restent mélangés après l'évaporation.

Le *chlorure mercurique* est complétement inattaquable par l'acide nitrique, quelles que soient la concentration et la température qu'on emploie.

Iodure mercureux. — Quand on le fait bouillir avec de l'acide nitrique de 1,30 D., il se décompose et se convertit finalement en iodure rouge. L'acide chaud dépose par le refroidissement une nouvelle portion d'iodure mercurique à l'état cristallin. Si l'on évapore ensuite lentement la

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXV, 74.

Digitized by Google

liqueur acide, elle produit de petites tables cristallines et incolores qui, d'après l'analyse de M. *Schlesinger*, se composent de $Hg\,\dddot{N} + 2\,Hg\,I$. L'eau décompose ce sel en dissolvant le nitrate mercurique, tandis que l'iodure rouge ne se dissout pas. On peut combiner ces deux sels directement de plusieurs manières et obtenir le sel double en quantité plus considérable.

M. *Liebig* a décrit précédemment une combinaison de ces deux sels, mais elle était rouge.

L'*iodure mercurique* n'est attaqué que faiblement à froid par de l'acide nitrique de 1,30 D.; mais à l'aide de l'ébullition le mercure s'oxyde et l'iode se dégage. On obtient une liqueur rouge-grenat qui, pendant le refroidissement, dépose un sel en écailles rouges. L'iodure mercurique est très soluble dans l'acide nitrique de 1,30 D.; ce dernier en dissout plus de la moitié de son poids. Quand on fait bouillir une dissolution étendue de nitrate mercurique avec de l'iodure mercurique, il se forme une dissolution jaune-pâle, qui contient une si grande quantité d'iodide, qu'après le refroidissement elle est toute pénétrée d'écailles rouges cristallines. La liqueur décantée peut constamment resservir pour le même but.

L'acide nitrique de 1,46 D. agit faiblement à froid sur l'iodide; mais si l'on fait bouillir le mélange, l'iode se dégage et sublime en grande abondance; l'iodide devient d'abord couleur chocolat, puis il se convertit en une poudre blanche volumineuse, insoluble dans l'eau. L'acide nitrique retient en dissolution du nitrate mercurique sans iode. M. *Schlesinger* a déterminé le mercure dans cette poudre blanche, et en a trouvé 34,89 à 36,30 p. d'eau, d'où il a conclu qu'elle est composée de $Hg\,I^3$. Il paraîtrait plutôt que cette poudre est de l'iodate mercurique, qui contient 36,16 p. 100 de mercure. Mais elle jouit d'une propriété qui consiste en ce que, lorsqu'on la chauffe dans un matras, elle dégage d'abord de l'iode, puis un sublimé d'iodide, et qui ne s'accorde par conséquent pas avec cette supposition.

Le *chlorure argentique* n'est pas mieux attaqué par l'acide nitrique que le chlorure mercurique.

L'*iodure argentique* se transforme, sous l'influence de l'acide nitrique fumant et de l'ébullition, en iodate argentique, tandis qu'une autre partie se décompose en iode qui se sublime et oxyde argentique qui se dissout dans l'acide. Quand on chauffe l'iodate, il dégage de l'oxygène, fond, se réduit en un liquide rouge-grenat, et laisse, après le refroidissement, une masse jaune qui est de l'iodure argentique.

Le *chorure plombique* se décompose avec le concours de l'ébullition, et la liqueur dépose du nitrate plombique.

Digitized by Google

L'*iodure plombique* est décomposé immédiatement par un acide de 1,30 D.; il dégage de l'iode et se convertit en nitrate plombique.

Les *chlorures cuivreux* et *cuivrique*, ainsi que l'*iodure cuivreux*, se décomposent et donnent du nitrate cuivrique.

Les *chlorures bismuthique* et *zincique* se comportent de même.

Le *chlorure antimonique* produit de l'acide antimonique.

Le *chlorure stanneux* se convertit en $\dot{\dot{S}}n\beta$. Au premier moment le chlorure se partage en $Sn\,\ddot{C}l^2$ et en $\dot{\dot{S}}n\,\dddot{N}^2$, mais le chlore en est chassé peu à peu.

Le *chlorure manganeux* se dissout dans l'acide nitrique, et lui communique une couleur jaune-clair; mais la dissolution devient peu à peu brun-foncé et opaque, et contient alors $\dot{M}n\,\ddot{C}l^3$ et; $\dot{\dot{M}}n\,\dddot{N}^3$; ce dernier se détruit sous l'influence de l'ébullition et laisse finalement $\dot{M}n\,\dddot{N}$ dans la dissolution.

Le *chlorure barytique* en dissolution chaude et concentrée, qu'on mélange avec de l'acide nitrique fort, produit un précipité grenat de nitrate barytique et de l'acide chlorhydrique libre dans la liqueur.

Le *chlorure strontique*, l'*iodure barytique* et les autres chlorures, bromures et iodures des métaux alcalins, traités par l'acide nitrique, peuvent être convertis en nitrates.

STANNATES. — Je n'ajouterai rien, à l'égard des stannates, à ce qui a été dit sur les recherches de M. *Frémy* sur les oxydes de l'étain, dont il a été question à la page 99.

PLOMBATES. — M. *Frémy* (1) a étudié la combinaison de l'hyperoxyde plombique avec la potasse, dont j'ai déjà parlé dans le Rapport précédent, pag. 74. Il a donné le nom d'*acide plombique* à cet hyperoxyde.

Quand on fait bouillir de l'hyperoxyde plombique avec une dissolution très concentrée d'hydrate potassique, dans un vase d'argent, l'oxyde s'y dissout entièrement. On mélange ensuite la dissolution saturée d'hyperoxyde avec un peu d'eau, et on la fait évaporer dans un exsiccateur, où le plombate potassique cristallise en rhomboèdres incolores, transparents et déliquescents à l'air. La dissolution de ce sel dans une très petite quantité d'eau se décompose quand on l'étend de beaucoup d'eau; elle devient brune, se trouble et dépose de l'hyperoxyde. Il se dissout sans se décomposer dans de l'eau qui contient de la potasse. Sa formule est $\dot{K}\,\dot{\dot{P}}b + 3\dot{H}$; l'eau y entre pour 14,7 p. c.

Le *sel sodique* s'obtient de la même manière; il est moins soluble que le sel potassique.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 490.

Digitized by Google

Les dissolutions de ces sels produisent des combinaisons correspondantes à l'état de précipités, quand on les mélange avec des sels terreux ou d'oxydes métalliques.

M. *Frémy* a dissout de l'oxyde plombique ordinaire, jusqu'à saturation, dans de la potasse caustique, et a mélangé la dissolution avec une solution de plombate potassique, qui a produit un précipité jaune abondant. Après avoir séparé et lavé le précipité, il l'a chauffé légèrement, de manière à en chasser l'eau, ce qui l'a rendu d'un beau rouge, semblable à celui du minium; c'était, en effet, du minium préparé par voie humide.

ANTIMONIATES. — M. *Frémy* (1) a fait quelques expériences sur les combinaisons de l'acide antimonique avec les alcalis, au nombre desquelles appartient la méthode qu'il a indiquée pour séparer la soude au moyen de l'antimoniate potassique, et dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 98. La capacité de saturation de l'acide antimonique, citée dans la notice précédente, a été modifiée depuis lors, et est représentée actuellement par les formules $\dot{R}^2\,\dddot{\bar{S}}b$, $\dot{R}\,\dddot{\bar{S}}b$ et $\dot{R}\,\dddot{\bar{S}}b^2$. Il paraît avoir observé les différentes modifications isomériques de l'acide antimonique que j'avais signalées, mais il n'en est pas question dans son Mémoire.

Il a trouvé que l'on obtient de l'antimoniate potassique déliquescent à l'air, soit quand on fait évaporer dans un exsiccateur le sel qui résulte de la déflagration de l'antimoine avec du salpêtre, et après avoir lavé le résidu à l'eau tiède, soit quand on fond de l'acide antimonique à un bon feu avec de l'hydrate potassique, jusqu'à ce qu'une petite quantité d'essai se dissolve sans résidu dans l'eau, puis, après le refroidissement, qu'on dissout la masse dans l'eau et qu'on fait évaporer la dissolution dans un exsiccateur. D'après ses analyses, ce sel est composé de $\dot{K}^2\,\dddot{\bar{S}}b$. Il est soluble dans l'eau bouillante; mais si l'on évapore cette dissolution alcaline, elle dépose le sel gommeux qu'on connaît et qui est insoluble quand l'alcali a acquis une certaine concentration. Le sel gommeux est $\dot{K}\,\dddot{\bar{S}}b$; il l'appelle antimoniate gommeux. Quand on traite les cristaux de $\dot{K}^2\,\dddot{\bar{S}}b$ par de l'eau froide, ils se décomposent; l'eau dissout de la potasse, et le résidu est le sel que M. *Frémy* appelle antimoniate grenu. Pour enlever l'alcali libre, il faut employer de petites quantités d'eau à la fois, car la partie insoluble se dissout ensuite dans l'eau pure.

Ce sel renferme, d'après ses analyses, $\dot{K}\,\dddot{\bar{S}}b + 7\dot{H}$; l'eau y entre pour 21,8 p. c.

Ces deux derniers sels, savoir, le sel gommeux et le sel grenu, ont la

(1) Ann de Chim. et de Phys., XII, 499.

Digitized by Google

même composition, mais sont sûrement des modifications isomériques différentes. La dissolution du sel gommeux ne précipite pas une dissolution de sel marin, tandis que celle-ci est immédiatement précipitée par la dissolution du sel grenu, pourvu que ce dernier ait été préalablement lavé suffisamment pour être débarrassé de potasse libre, qui s'oppose toujours à la précipitation.

Le sel gommeux, d'après mes propres expériences, précipite cependant au bout de quelques heures le sel sodique en petits cristaux, car le sel sodique a une tendance bien prononcée à passer de la modification gommeuse à celle qui est cristalline. J'ai aussi observé que le sel potassique gommeux se recouvre, même pendant l'évaporation, d'une pellicule qui renferme des cristaux de la modification grenue, et l'on n'a pas encore examiné s'il ne se convertirait pas entièrement, si l'on abandonnait à elle-même pendant longtemps une dissolution concentrée du sel gommeux. Comme tous les antimoniates métalliques qui présentent le phénomène de la déflagration ont été préparés au moyen du sel gommeux, il est évident que le phénomène lumineux était dû au passage à la même modification dans laquelle se trouve l'acide antimonique dans le sel potassique grenu.

Le sel sodique grenu, d'après les analyses de M. *Frémy*, est composé de $\dot{N}a\dddot{S}b + 7\dot{H}$. L'eau y entre pour 23,9 p. c. Ce sel est presque entièrement insoluble dans l'eau froide et peu ou point soluble dans l'eau chaude. C'est cette propriété qui a engagé M. *Frémy* à recommander le sel potassique grenu comme un réactif excellent pour les sels sodiques; mais je dois faire observer qu'il y a bien quelques restrictions à faire (comp. Rapp. 1844, p. 100).

Osmites. — M. *Frémy* (1) prépare l'osmite potassique en saturant l'acide osmique par de l'hydrate potassique et en y ajoutant quelques gouttes d'alcool. La dissolution s'échauffe fortement, prend une faible teinte rose, répand l'odeur de l'aldéhyde et précipite de l'osmite potassique en petits cristaux grenus. On peut aussi l'obtenir en dissolvant de l'oxyde osmique dans une dissolution d'osmiate potassique avec excès de base, ou bien en mélangeant une dissolution d'osmiate potassique avec une solution de nitrite potassique; dans ce dernier cas l'acide nitreux se suroxyde aux dépens de l'acide osmique, l'acide osmieux se forme lentement, et le sel potassique cristallise peu à peu en octaèdres qui acquièrent quelquefois d'assez grandes dimensions.

Je dois rappeler à cette occasion que M. *Arfvedson* avait déjà préparé ce sel en 1829, et qu'il m'en donna un échantillon cristallisé en assez beaux octaèdres, que je possède encore, et dont l'étiquette indique que c'est une combinaison d'oxyde osmique et de potasse. Mais M. *Arfvedson*

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 516.

Digitized by Google

ne l'a jamais décrit, de sorte que cette circonstance n'ôte point à M. *Frémy* le mérite de la découverte. M. *Claus*, dans son travail sur le ruthénium, a aussi préparé et analysé ce sel, et a été conduit au même résultat que M. *Frémy*. Le chimiste français lui attribue une couleur rose. Les échantillons que je tiens de M. *Arfvedson* et de M. *Claus* sont bruns, probablement à cause de l'action prolongée de l'air. Il est composé de $\dot{K}\,\dddot{Os} + 2\dot{H}$ et renferme 0,95 p. c. d'eau d'après les analyses de M. *Frémy* et de M. *Claus*, qui s'accordent bien.

Ce sel est inaltérable dans l'air sec ; mais dans l'air humide il dégage de l'acide osmique et met de l'oxyde osmique en liberté. Il éprouve la même décomposition dans l'eau pure, lentement à froid, mais immédiatement à chaud, et donne lieu à de l'osmiate potassique dans la liqueur. Quand on le chauffe à l'air il perd de l'eau, puis absorbe de l'oxygène et se convertit en osmiate potassique ; il y a cependant toujours une petite quantité d'acide qui s'échappe, et le tout ne s'oxyde pas complétement. Dans une atmosphère exempte d'oxygène, par exemple dans le gaz nitrogène, il n'éprouve pas d'autre modification, sous l'influence de la chaleur rouge, qu'une perte d'eau. Quand on le chauffe dans une atmosphère de gaz acide carbonique, il donne lieu à du carbonate potassique, de l'oxyde osmique et de l'acide osmique. Dans l'hydrogène il donne de l'osmium métallique et de l'hydrate potassique. Les acides le décomposent. L'acide sulfurique en sépare de l'hydrate osmique $\ddot{O}s\,\dot{H}$, que M. *Frémy* a analysé, de l'acide osmique et produit du sulfate potassique. L'acide nitrique suroxyde l'acide osmieux et le fait passer à l'état d'acide osmique. L'acide chlorhydrique en dégage de l'acide osmique et précipite du chlorure osmico-potassique. Le sulfide hydrique précipite tout l'osmium à l'état de $\dddot{Os}$.

L'*osmite sodique* s'obtient de la même manière que le sel potassique. L'eau ne le décompose pas, et il s'y dissout en la colorant en rose. L'alcool le précipite ; il est insoluble dans l'éther.

Par double décomposition on peut se procurer l'osmite barytique, calcique, plombique, etc., etc. Ces sels se décomposent facilement quand on les conserve, et exhalent de l'acide osmique.

Sels de la base de platine de Reiset. — Dans les Rapports 1840 et 1841, j'ai mentionné quelques données préliminaires de M. *Reiset* sur une combinaison basique formée de platine d'oxygène et d'ammoniaque qui jouit de toutes les propriétés des alcalis et qui est plus puissante que l'ammoniaque. M. *Reiset* (1) a tardé jusqu'à l'été dernier pour publier les détails de ses expériences, dont je vais passer en revue les points principaux.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., xi, 417.

Digitized by Google

On obtient cette base à l'état isolé en dissolvant le sulfate dans l'eau, précipitant exactement par l'eau de baryte, filtrant, évaporant dans un exsiccateur, pour l'empêcher de se carbonater, puis dans le vide, où la dissolution finit par se prendre en masse cristalline composée d'aiguilles, qui deviennent opaques quand elles sont parfaitement sèches.

Elle a une saveur alcaline caustique, tombe en déliquescence à l'air, et s'y carbonate rapidement. Quand on chauffe les cristaux à 110°, ils perdent 1 équivalent d'ammoniaque et 1 at. d'eau; en somme 17,44 p. 100, qui comprennent 1 at. d'eau de cristallisation.

Chlorure de la base de Reiset. — On obtient cette combinaison en faisant bouillir avec de l'ammoniaque du chlorure platineux préparé par voie sèche, et en renouvelant de temps à autre l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'au bout de quelques heures le chlorure soit dissous. Si la dissolution est trouble, on la filtre, puis on l'évapore; elle produit ainsi des cristaux jaunâtres qui peuvent acquérir une longueur de plusieurs centimètres; mais quand ils sont plus petits, ils sont presque incolores. Ils renferment 5,07 p. 100 ou 1 at. d'eau de cristallisation, qu'ils perdent entre 110 et 120°, et qu'ils reprennent avec une rapidité étonnante à la température ordinaire, quand on les expose à l'air. Les grands cristaux conservent leur forme pendant cette opération; mais le refroidissement les fait éclater avec force, et les morceaux en sont lancés de tous côtés. Ce sel devient d'un beau jaune à 250° et dégage un peu d'ammoniaque. A 300° il se décompose complétement en gaz nitrogène, gaz chlorhydrique, sel ammoniac et platine métallique. Le sel anhydre se dissout à 16°,5 dans 4 parties d'eau, et se dissout en beaucoup plus forte proportion dans l'eau bouillante; l'alcool et l'éther le précipitent de sa dissolution aqueuse, sous forme de poudre cristalline blanche. A froid il ne dégage pas d'ammoniaque en présence des alcalis caustiques, et il en donne à peine une trace par l'ébullition.

Pour préparer les oxysels de cette base, l'on décompose le chlorure exactement au moyen d'un sel argentique, qui produit un précipité de chlorure argentique.

Pour obtenir d'autres sels haloïdes, l'on décompose le sulfate par une quantité convenable de la combinaison barytique du corps halogène. Si l'on opère le mélange à chaud et qu'on filtre chaud, on peut avoir immédiatement le nouveau sel à l'état cristallisé après le refroidissement.

Le *bromure* s'obtient au moyen du sulfate et du bromure barytique. Il cristallise en cubes. La dissolution dans l'eau n'est pas décomposée par l'ébullition.

L'*iodure* se prépare comme le précédent et cristallise en écailles nacrées anhydres. Quand on fait bouillir la dissolution de ce sel, elle dégage de l'ammoniaque et dépose une poudre jaune orange peu soluble dans l'eau.

Digitized by Google

Cette poudre se compose de 1 at. d'iodure platineux et 1 équivalent d'ammoniaque. Elle est très soluble dans l'ammoniaque et reproduit le sel qui lui a donné naissance.

Le *cyanure* n'a pas pu être produit. Quand on sature une dissolution aqueuse de la base par de l'acide cyanhydrique, la liqueur dissout du cyanure ammonique, et il se forme un précipité de cyanure platineux ammoniacal qui est blanc et pulvérulent. Ce dernier se dissout bien dans l'ammoniaque à l'aide de l'ébullition; mais il en cristallise en conservant la même composition.

Le *sulfate* s'obtient en précipitant exactement une dissolution chaude du chlorure, par une dissolution bouillante et saturée de sulfate argentique et filtrant chaud. Le sulfate se dépose alors, soit en petits grains anhydres, très brillants et inaltérables à 130°, soit en écailles cristallines, contenant 1 at. d'eau de cristallisation, qu'elles perdent très facilement en devenant opaques. Une partie de ce sel se dissout à 16°,5 dans 32 p. 100 d'eau, et dans une proportion beaucoup moins grande d'eau bouillante.

Le *nitrate* cristallise facilement en aiguilles blanches transparentes. Après avoir été séché à l'air il supporte une température de 200° sans changer de poids. A une température plus élevée il déflagre avec détonation.

Le *carbonate* présente deux degrés de saturation.

Le *bicarbonate* se forme quand on fait passer dans la dissolution de la base du gaz acide carbonique jusqu'à refus complet: une partie du sel se précipite pendant cette opération sous forme de farine cristalline blanche, qui est anhydre ; l'autre partie reste en dissolution. Si l'on porte la dissolution à l'ébullition, elle dégage de l'acide carbonique et renferme ensuite un *sesquicarbonate*, qu'on peut obtenir par l'évaporation sous forme d'une masse saline blanche. Pour se procurer le *carbonate neutre*, on expose la dissolution à l'air libre, où elle se carbonate lentement. Il n'a pas été décrit d'une manière plus détaillée.

L'on sait que le chlorure ammonique, même quand il est copulé avec des matières organiques, telles que des chlorures d'alcalis végétaux, conserve sa propriété de donner un sel double très peu soluble avec le chlorure platinique. Le chlorure ammonique jouit encore de cette propriété dans la base de Reiset. Quand on verse goutte à goutte une dissolution de chlorure platinique dans le chlorure de cette base, on obtient un précipité vert-olive abondant. Si inversement l'on verse le chlorure de la nouvelle base dans la dissolution du chlorure platinique, qui reste alors en excès, il se précipite une poudre rouge cristalline. L'on obtient la même poudre en faisant bouillir le chlorure platinoso-ammonique vert avec une dissolution de chlorure platinique, qui le dissout d'abord, mais qui dépose

Digitized by Google

ensuite par le refroidissement la combinaison rouge en petits cristaux brillants. L'eau-mère est rouge et paraît contenir la combinaison de chlorure et de chloride découverte par M. *Magnus*, et qui n'est peut-être que le sesqui-chlorure platinique.

Si nous désignons par le symbole Rs la combinaison d'ammonium et d'amidure de platine de M. *Reiset*, la formule du précipité vert-olive sera $2RsCl + PtCl^2$, et celle du précipité rouge sera $RsCl + PtCl^2$.

L'on peut obtenir le chlorure platineux ammoniacal dans deux états isomériques, dont l'un est vert et insoluble, et dont l'autre est jaune, soluble et susceptible d'être obtenu à l'état cristallisé. M. *Reiset* a montré que lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps la combinaison verte dans une dissolution de nitrate ou de sulfate ammonique, ou dans du sel ammoniac, elle se dissout peu à peu, et se dépose ensuite par le refroidissement en belles écailles jaunes. Dans cette modification, elle se dissout facilement dans l'ammoniaque caustique, et se convertit en RsCl. Il résulte de cela que la production de cette dernière combinaison au moyen du chlorure platineux ammoniacal vert, l'ammoniaque et le concours de l'ébullition, est due à ce que l'ammoniaque, à l'aide de l'ébullition, fait passer le chlorure double vert à l'état de la modification jaune. Je rappellerai ici que l'on connaît depuis longtemps une transformation analogue à l'égard du chlorure palladeux ammoniacal.

Le chlorure platineux ammoniacal jaune, ainsi que l'iodure platineux ammoniacal, que l'on traite par des sels argentiques, de manière à combiner l'argent avec le chlore ou l'iode, échangent la base avec l'acide, et l'on obtient par le refroidissement des combinaisons de l'acide avec l'oxyde platineux et l'ammoniaque. Ces sels rougissent le papier de tournesol.

Le *sulfate platineux ammoniacal* se dépose pendant le refroidissement sous forme d'une poudre cristalline blanche, qui contient 1 at. d'eau; cette eau ne s'échappe pas à 120°, et n'en est chassée que lorsque le sel se décompose sous l'influence d'une température élevée.

Le *nitrate platineux ammoniacal* est doué d'une plus grande solubilité et produit par l'évaporation dans le vide une croûte blanche cristalline, qui est anhydre, et qui se décompose avec violence quand on la chauffe, en laissant une végétation de platine à un état très divisé. L'acide chlorhydrique ou des chlorures solubles mélangés avec les dissolutions de ces deux combinaisons, même lorsqu'elles sont très diluées, en précipitent au bout de quelques instants du chlorure platineux ammoniacal en paillettes jaunes.

Les opinions théoriques de M. *Reiset* sur ces combinaisons sont conformes aux idées métaleptiques que M. *Dumas* a répandues en France. Il considère les dernières combinaisons dont il a été question comme

Digitized by Google

des sels d'une autre base particulière, qui dans les sels haloïdes serait composée de 1 équivalent d'ammoniaque et de 1 at. de platine, et dans les oxysels de 1 équivalent d'ammoniaque et de 1 at. d'oxyde platineux. Dans les combinaisons précédentes la base serait de même nature, mais formée de 1 at. d'oxyde platineux et de 2 équivalents d'ammoniaque. L'une de ces bases n'est donc pas $\dot{\mathrm{Pt}} + \mathrm{N}\dot{\mathrm{H}}^3$, mais $\mathrm{N}^{\mathrm{Pt}}_{\mathrm{H}^3} + \mathrm{O}$, et l'autre une combinaison de celle-ci avec 1 équivalent d'ammoniaque.

M. *Reiset* trouve que cette manière de voir est plus simple que celle que j'ai mentionnée dans le Rapport 1842, p. 62, et qui consiste à admettre que le corps basique est composé d'ammonium copulé avec un amidure d'oxyde platineux. L'on ne peut nier que l'opinion de M. *Reiset* soit d'une haute importance, si l'on se borne uniquement à rechercher des explications faciles pour appuyer les idées théoriques qu'on a en vue; car il suffit d'ajouter à l'une des bases 1 équivalent d'ammoniaque pour qu'on obtienne l'autre base, en théorie aussi bien que par l'expérience. Mais les théories doivent s'appliquer à un grand nombre de cas; elles doivent pouvoir s'étendre, pour des cas semblables, sur toute la science et s'appliquer également bien; c'est à cela que l'on reconnaît leur validité. Le Mémoire de M. *Reiset* donne la description de deux séries de combinaisons dans lesquelles ce qui est vrai pour le platine doit aussi être vrai pour les autres métaux qui produisent tous des combinaisons formées de sels métalliques et d'ammoniaque. Il faudrait donc admettre pour toutes ces combinaisons des bases particulières, composées d'ammonium, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 at. de métal : mais cette supposition n'est vraie que pour celles qui ne renferment que 1 équivalent d'ammoniaque ; ou bien il faudrait envisager les combinaisons de platine correspondantes comme des sels de platine combinés avec l'ammoniaque d'une manière analogue à d'autres sels métalliques ammoniacaux. Quand on considère le chlorure platineux ammoniacal jaune, qui est un peu soluble dans l'eau, comme étant composé d'une manière différente, parce qu'il est jaune et doué d'une faible solubilité dans l'eau, on perd de vue que plusieurs sels métalliques ammoniacaux correspondants sont solubles; que le chlorure platineux offre deux modifications bien connues, dont l'une est verte et insoluble, et l'autre rouge ou rouge-jaunâtre; enfin, que chacune d'elles doit donner lieu à une combinaison avec l'ammoniaque dans laquelle la modification du sel de platine détermine les propriétés de la combinaison ammoniacale.

M. *Reiset* a préparé le corps $\dot{\mathrm{Pt}} + \mathrm{N}\dot{\mathrm{H}}^3$, qui selon lui constitue l'élément électro-positif dans les oxysels de la seconde série. Il n'a cependant point les propriétés d'un alcali; il est insoluble dans l'eau, et forme avec

Digitized by Google

les acides des sels jaunes doués d'une faible solubilité, et qui, comme les sels métalliques, en général, rougissent le papier de tournesol. Lorsqu'on réfléchit attentivement sur les propriétés de la base de la première série, de pouvoir être isolée, d'être alcaline comme un alcali caustique, de donner lieu à des sels neutres, et avec l'acide carbonique à des combinaisons qui sont exactement semblables à celles de l'oxyde ammonique, etc., etc., il semble que l'on ne doit pas être embarrassé dans le choix entre les deux opinions, dont l'une admet que l'élément alcalin est de l'oxyde ammonique copulé avec une combinaison de platine, et dont l'autre suppose que la base est de l'oxyde platineux, combiné avec 2 at. d'ammoniaque. Le choix est plus facile encore, lorsqu'on applique ces deux vues théoriques à la base de Gros, qui est une combinaison de chlorure platineux d'amidogène et d'oxyde ammonique.

M. *Peyrone* (1) a aussi publié un travail sur le même sujet; et comme la publication de ce dernier a précédé celle de M. *Reiset*, il est possible qu'elle ait déterminé M. *Reiset* à faire connaître plus tôt qu'il ne l'avait compté, les expériences qui ont conduit aux résultats qu'il avait signalés en 1840.

M. *Peyrone* a suivi une autre méthode que M. *Reiset* pour produire ces combinaisons, et il croit que celles qu'il a obtenues, et qui possèdent la même composition que celles de M. *Reiset*, sont des modifications isomériques de ces dernières.

Il fait passer du gaz acide sulfureux dans une dissolution de chlorure platinique, jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur ne soit plus troublée par une solution de sel ammoniac. La liqueur renferme alors un mélange de chlorure platineux soluble, d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. En y versant un excès d'ammoniaque on obtient un précipité qui est un mélange de chlorure platineux ammoniacal jaune et de la combinaison verte. On dissout le précipité à chaud dans l'acide chlorhydrique et on filtre; la combinaison verte ne se dissout pas entièrement, et la dissolution que l'on recueille dans l'eau froide y précipite la combinaison jaune à l'état pulvérulent au premier moment, puis en écailles cristallines, qu'on purifie ensuite en redissolvant tout le précipité à l'aide de l'ébullition et faisant cristalliser. Ce corps était inconnu à cette époque (les données de M. *Reiset* sont postérieures), et il a été surpris de trouver qu'il possédait la même composition que le corps vert, savoir : $Pt\overline{Cl}N\overline{H}^3$.

M. *Peyrone* ajoute, à l'égard de ce corps, que l'acide nitrique le dissout à l'aide de la chaleur, sans laisser un résidu de platine métallique, et que la dissolution dépose en premier lieu des octaèdres réguliers, transparents et jaune-citron qui semblent être le chlorure de la base de Gros; le reste se réduit par l'évaporation en un sirop. La matière qui y est contenue n'a

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 1.

Digitized by Google

pas été étudiée ; mais elle donne des sels doubles cristallisables avec le chlorure ferrique, le chlorure mercurique et le chlorure platinique.

L'acide sulfurique ne décompose le chlorure platineux ammoniacal qu'avec le concours de la chaleur, en dégageant de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique, et donne naissance à un sulfate platineux brun-chocolat. Il se dissout dans le carbonate potassique et donne une dissolution dont on peut précipiter le chlore à l'aide d'un sel argentique ; la liqueur contient ensuite une combinaison douée d'une grande solubilité, mais qu'on n'a pas encore eu le temps d'examiner.

Ce corps jaune peut encore être préparé d'une autre manière : on dissout le chlorure platineux dans de l'acide chlorhydrique bouillant ; on sature la dissolution avec du carbonate ammonique, qui engendre dans la dissolution, devenue rouge-grenat, le sel double soluble $\overline{N}\,H^4\,\overline{Cl} + Pt\,\overline{Cl}$; on rajoute alors du carbonate ammonique et l'on fait bouillir, en introduisant de temps à autre encore de ce même sel jusqu'à ce que la dissolution soit devenue jaune-paille. Pendant l'ébullition, il se précipite un corps vert très foncé, qu'on sépare par le filtre de la dissolution bouillante, qui dépose ensuite pendant le refroidissement la combinaison jaune. Si la dissolution contient un trop grand excès de carbonate ammonique, elle retient une forte proportion de la combinaison jaune, qu'on peut facilement précipiter en saturant la majeure partie de l'alcali par de l'acide chlorhydrique. Le corps jaune est souillé par une petite quantité d'un corps vert ; mais on peut le purifier en le redissolvant dans l'eau bouillante, qui ne dissout pas la combinaison verte, et d'où il se dépose en écailles par le refroidissement.

L'eau-mère qui surnage le précipité de la combinaison jaune contient le chlorure de la base de Reiset, qu'on peut précipiter de la dissolution, à l'aide de l'alcool, sous forme d'une poudre d'un blanc éblouissant, qui renferme cependant encore quelques traces de la combinaison jaune ; mais cette dernière se laisse enlever complétement par des cristallisations réitérées. Ce chlorure cristallise en aiguilles à quatre pans incolores et transparentes, qui ne se distinguent de la combinaison décrite par M. *Reiset* qu'en ce que cette dernière est jaunâtre lorsque les cristaux sont gros. La composition et toutes les autres propriétés sont du reste identiques. C'est cette différence de couleur qui a fait supposer à M. *Peyrone* que le sel qu'il avait préparé était une modification différente ; mais je dois faire observer que les beaux cristaux de ce chlorure que M. *Reiset* m'a offerts en 1841 sont presque incolores, et que la teinte jaune s'y trouve distribuée inégalement, d'où il paraîtrait que la coloration était due à une matière étrangère, probablement à du chlorure platineux ammoniacal jaune.

M. *Peyrone* a trouvé que lorsqu'on chauffe ce sel entre 220 et 240° dans un bain-marie, il dégage de l'ammoniaque et se convertit en chlo-

Digitized by Google

rure platineux ammoniacal jaune, soluble dans l'eau bouillante. Ces températures ne s'accordent pas avec les données de M. *Reiset*, d'après lesquelles le chlorure platineux ammoniacal se convertit au-dessous de 190° en nitrure de platine avec détonation. D'après M. *Peyrone*, cette décomposition violente n'a lieu qu'à 270°.

Quand on mélange ce sel avec de l'acide chlorhydrique et qu'on évapore le mélange à siccité, il laisse un résidu de sel ammoniac et de chlorure platineux ammoniacal jaune.

Le *sulfate* s'obtient en mélangeant la dissolution du chlorure avec de l'acide sulfurique en excès, qui précipite un sel acide écailleux et insoluble dans la liqueur acide. Les expériences à l'aide desquelles on a cherché à déterminer l'acide sulfurique de cette combinaison ont conduit à des résultats variables, et n'ont pas été décrites à cause de cela. Il aurait cependant été intéressant de connaître les détails de l'analyse, qui auraient suffi pour montrer si le sel acide se reproche du bisulfate, ou bien s'il est simplement une combinaison de 3 at. de sel neutre avec 1 at. d'acide libre, analogue à celle que fournit le sulfate ammonique.

L'eau décompose le sel acide, et dépose ensuite de grands octaèdres à base carrée, incolores et transparents, qui sont le sel neutre. Ce sel exige 50 à 60 parties d'eau bouillante pour se dissoudre ; il est très peu soluble à froid et insoluble dans l'alcool. Ces données s'écartant considérablement de celles de M. *Reiset*, M. *Peyrone* a essayé de préparer un sel d'après la méthode de M. *Reiset*. Il l'a aussi obtenu en octaèdres à base carrée, mais ils étaient jaunes.

Quand on le dissout dans de l'acide sulfurique dilué et chaud, l'on obtient par le refroidissement le sel acide en écailles cristallines ; si l'on évapore le tout ensemble, la masse devient noire à la longue et dépose du platine au contact de l'eau.

Le *nitrate* se précipite en aiguilles déliées et incolores, par l'addition d'acide nitrique dans une dissolution saturée du chlorure. On enlève ensuite l'excès d'acide par des lavages à l'alcool, puis on le purifie par des cristallisations successives. Quand on le chauffe, il déflagre comme la poudre. Il se dissout dans 10 fois son poids d'eau bouillante. Lorsqu'on le mélange avec de l'acide nitrique et un peu d'alcool et qu'on chauffe, il dégage une vapeur irritante et dépose un corps blanc, légèrement jaunâtre, qui n'a pas encore été examiné. Quand on recueille cette vapeur piquante dans une dissolution du nitrate dans l'acide nitrique, le sel se convertit en un corps bleu-outremer.

L'acide oxalique et les sels alcalins d'autres acides précipitent les sels de ces acides quand on les mélange avec la dissolution du chlorure.

M. *Peyrone* a remarqué que le chlorure platineux qu'on fait digérer

Digitized by Google

dans une dissolution du chlorure de la base de Reiset se convertit en chlorure platineux ammoniacal vert. Il croit, d'après cela, que ce dernier est tout simplement une combinaison des deux sels mis en présence, tandis que la combinaison jaune serait réellement du chlorure platineux ammoniacal. Cette opinion pourrait avoir quelque valeur, si d'autres sels, non seulement les sels haloïdes, mais aussi les oxysels, pouvaient entrer en combinaison avec lui, ce qui n'a pas été essayé; et si elle était exacte, il faudrait que la potasse caustique pût dissoudre et décomposer le sel vert de Magnus, donner lieu au chlorure platiniso-potassique, et que la base de Reiset mise en liberté et le chorure double se retrouvassent en dissolution dans la liqueur : or, cela n'a pas lieu, comme on le sait.

Il a, du reste, préparé les sels décrits par M. *Reiset*, en suivant ses procédés, et a confirmé ses données.

La science doit savoir gré à ce jeune chimiste de poursuivre ces investigations, ainsi qu'il l'a annoncé, et particulièrement s'il les étend sur le palladium, l'iridium, l'osmium et le rhodium. Il est probable que ces métaux donneront lieu à des combinaisons correspondantes; mais quand même ce ne serait pas le cas pour un ou plusieurs d'entre eux, le résultat négatif aurait de l'importance par lui-même, s'il était bien établi.

Mellanures. — M. *Liebig* (1) prépare le mellanure potassique de la manière suivante : il précipite du rhodanure cuivreux, d'une dissolution de 3 p. de sulfate ferreux et de 2 p. de sulfate cuivrique, en y versant du rhodanure potassique, tant que celui-ci y produit un précipité; il fait macérer le rhodanure cuivrique obtenu dans de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il soit devenu d'un blanc pur; puis il le lave avec de l'eau pure, le sèche sur une brique, et le chauffe enfin à feu nu dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'il soit anhydre et qu'il ait acquis une couleur brunâtre. Cela posé, il fond dans un creuset de fer, muni de son couvercle, 3 p. de rhodanure potassique, et ajoute ensuite peu à peu, et en activant le feu, 2 p. de rhodanure cuivreux séché comme on vient de le dire. A chaque addition de ce dernier, la masse entre en ébullition, en vertu du sulfide carbonique qui se dégage et dont la vapeur s'enflamme.

Quand il n'a plus rien à ajouter, il pousse le feu de manière à faire rougir le fond du creuset, et il maintient cette chaleur jusqu'à ce que la masse dans le creuset ne dégage plus de sulfide carbonique. Il introduit alors dans le creuset 1 1/2 p. de carbonate potassique, bien pulvérisé, sur 16 p. de rhodanure potassique employé. La masse, qui auparavant

(1) Ann. der Chem. und der Pharm., L, 337.

Digitized by Google

était épaisse, devient plus fluide et dégage de l'acide carbonique avec effervescence.

Quand la masse est en fusion tranquille, il la retire du feu, la laisse refroidir, la dissout dans le creuset dans de l'eau bouillante, et filtre pour séparer les parties insolubles. Il évapore ensuite la liqueur pour la concentrer, et il obtient par le refroidissement du mellanure potassique bien cristallisé.

L'explication de cette préparation est simplement que le rhodanure cuivreux se décompose à une température élevée, et se convertit en un mélange de mellan et de sulfure cuivrique, en dégageant du sulfide carbonique ; et comme le mellan est un corps halogène plus puissant que le rhodanogène, il chasse ce dernier de sa combinaison avec le potassium, ce qui entraîne la décomposition du rhodanogène en sulfide carbonique qui se dégage, et en mellan qui s'empare du potassium. L'addition de carbonate potassique a pour but de s'emparer de tout le mellan engendré. Quand on n'en ajoute pas, on obtient bien du mellanure potassique, mais en moins grande quantité.

Quand on fond un mélange de cyanure ferroso-potassique et de soufre, en élevant assez la température vers la fin de l'opération pour convertir entièrement le rhodanure ferreux nouvellement formé en sulfure ferreux, il en résulte du mellan, comme avec le rhodanure cuivreux, et l'on obtient, outre le rhodanure potassique non décomposé, une quantité notable de mellanure potassique, que l'on peut en séparer.

Le *mellanure potassique* cristallise par le refroidissement d'une dissolution chaude et concentrée en aiguilles rayonnantes incolores, qui parfois pénètrent la liqueur de part en part. Ces aiguilles paraissent transparentes au microscope. Il contient 5 atomes ou 26,6 p. 100 d'eau de cristallisation ; l'analyse en a fourni 25,41, dont une partie s'échappe à l'air pendant que le sel s'effleurit, une autre partie à 100°, et le dernier atome entre 120 et 150°, quand le sel est entré en fusion et se boursoufle. A une température plus élevée, et dans un appareil distillatoire, il dégage du nitrogène et du cyanogène, et laisse un résidu de cyanure potassique. Quand on le fond à l'air libre, il se décompose facilement en cyanate potassique et en un autre sel presque insoluble dans l'eau. Il faut se garder de le fondre dans des vases de platine, parce qu'il attaque fortement ce métal. Le mellanure potassique est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. On l'obtient en cristaux d'une grande beauté, en mélangeant une dissolution bouillante de ce sel, mais trop diluée pour cristalliser avec un poids égal d'alcool bouillant, et faisant refroidir très lentement.

Le *mellanure sodique* se prépare en décomposant le sel barytique par du carbonate sodique. Il cristallise en aiguilles soyeuses blanches, contenant de l'eau, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Digitized by Google

Le *mellanure ammonique* se prépare comme le précédent. Il ressemble parfaitement au sel potassique, et contient de l'eau de cristallisation, qui peut en être chassée. Le sel anhydre, soumis à la distillation sèche, dégage de l'ammoniaque, devient jaune et donne ensuite les mêmes produits que l'acide mellanhydrique. Il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Le *mellanure barytique* précipité par le mellanure potassique d'une dissolution de chlorure barytique est une masse épaisse et blanche, qui se dissout dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement en aiguilles courtes et transparentes, contenant 6 at. d'eau, dont 5 at. s'échappent à 130°.

Le *mellanure strontique* ressemble au précédent, et s'obtient de la même manière; mais il est si soluble dans l'eau que la dissolution bouillante et saturée se prend par le refroidissement en une bouillie composée d'aiguilles.

Le *mellanure calcique* se prépare de la même manière, et est encore plus soluble dans l'eau que le précédent. Les cristaux contiennent 4 at. d'eau, dont 3 at. sont chassés à 120°.

Le *mellanure magnésique* ne se précipite pas immédiatement quand on mélange du mellanure potassique avec un sel magnésique; mais il cristallise peu à peu en aiguilles enchevêtrées.

Ces sels terreux, et spécialement les trois premiers, sont beaucoup moins solubles dans de l'eau saline. Le chlorure du radical les précipite de leurs dissolutions dans l'eau pure et froide.

Mellanure cuivreux. La préparation de ce sel a déjà été décrite dans ce qui précède. Il est blanc à l'état hydraté et devient brun quand on en chasse l'eau.

Le *mellanure cuivrique* est un précipité vert-amazone qui se forme quand on verse du mellanure potassique dans du sulfate cuivrique. Il contient 5 at. d'eau, dont 4 at. sont chassés à 120°, après quoi il devient noir. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante.

Le *mellanure argentique* est un précipité blanc, gélatineux, qui est anhydre à 120°.

Le mellanure potassique produit en outre un précipité blanc gélatineux dans le sulfate *manganeux*, un jaune dans les sels *ferriques*, un blanc, légèrement verdâtre, dans les sels *ferreux*, un rose-fleurs-de-pêcher dans les sels *cobaltiques*, un vert dans le chlorure *chromique*, et un blanc dans le *tartre antimonié*. Tous ces précipités sont presque insolubles dans l'eau.

SELS POTASSIQUES, RHODANURE POTASSIQUE. — M. *Liebig* (1) cite la

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 349; LI, 228.

Digitized by Google

méthode suivante comme la plus avantageuse pour préparer le rhodanure potassique. On fond ensemble 46 p. de cyanure ferroso-potassique anhydre, 17 p. de carbonate potassique anhydre et 32 p. de soufre, en ménageant la chaleur au commencement tant qu'il se dégage de l'acide carbonique, puis en chauffant au rouge naissant, quand le dégagement de gaz a cessé. Ensuite on coule la masse fondue, on la pulvérise, on la dissout et l'on fait cristalliser. La seule matière étrangère que contiennent les cristaux est un peu de sulfate potassique. Voici ce qui se passe dans cette opération : au commencement, il se forme du foie de soufre qui décompose le cyanure ferreux, dont le cyanogène se porte sur une partie de soufre et donne naissance à du rhodanogène, qui se combine avec le potassium, tandis que le fer passe à l'état de sulfure.

M. *Marchand* (1) a fait observer qu'aucun autre sel ne produit par la dissolution dans l'eau un abaissement de température aussi considérable que le rhodanure potassique. Un mélange de 1 livre de ce sel et de 1 livre d'eau à + 18° s'était abaissé, au bout de quelques minutes, jusqu'à — 21°.

TRITHYONATE POTASSIQUE. — M. *Plessig* (2) prépare le trithyonate potassique de la manière suivante. On se procure un mélange d'eau avec 1/8 de son volume d'alcool, et l'on y ajoute par petites portions une dissolution très concentrée de dithyonate potassique, jusqu'à ce que cette dernière commence à former un précipité : alors on décante la liqueur et on la sature par un courant d'acide sulfureux, à une température de + 30°. Si la dissolution est à cette température en commençant, elle la conserve pendant tout le temps que dure l'absorption du gaz.

On arrête le courant de gaz quand la liqueur est devenue jaune et répand l'odeur de l'acide sulfureux. Après 12 ou 24 heures, la liqueur n'a plus ni odeur ni couleur, et elle a déposé des cristaux abondants de trithyonate potassique. On peut obtenir une nouvelle portion de sel en rajoutant à l'eau-mère une dissolution de dithyonate potassique et en la saturant de nouveau par du gaz acide sulfureux.

On redissout les cristaux dans de l'eau à 50 ou 60°, on filtre pour séparer le soufre, on mélange la dissolution chaude avec 1/8 de son volume d'alcool à 84 p. 100, et on laisse refroidir ; le sel se dépose peu à peu en cristaux parfaitement purs, qui sont des prismes à quatre pans, terminés par deux facettes.

TÉTRATHYONATE POTASSIQUE. — Quand on chauffe à 60° l'eau mère qui a déposé les premiers cristaux, elle met du soufre en liberté, et si, après avoir filtré, on ajoute de l'alcool concentré, on obtient des cristaux

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXII, 499.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 185.

Digitized by Google

d'un nouveau sel dont la forme est différente, et qui est du tétrathyonate potassique.

Carbonate potassique. — M. *H. Rose* (1) a montré qu'on ne doit pas considérer comme anhydre le carbonate potassique qu'on prépare au moyen de la crème de tartre. Dans une analyse du carbonate potassique, résultant de l'incinération de la crème de tartre, il a obtenu, après l'avoir saturé par de l'acide chlorhydrique et précipité par du chlorure platinique, 99,19 p. de chlorure potassique sur 1,63 p. de chlorure sodique.

Sel potassique double formé d'arsenic, d'oxygène et de soufre. — MM. *Bouquet* et *Cloez* (2) ont trouvé qu'une dissolution saturée de biarséniate potassique dans de l'eau froide, qu'on décompose par un courant rapide d'hydrogène sulfuré, jaunit au commencement, précipite ensuite du sulfide arsénique et dépose plus tard un sel en cristaux incolores. Quand ces cristaux se sont un peu rassemblés, on peut ajouter un peu de potasse caustique, et le courant d'hydrogène sulfuré en fait naître encore une certaine quantité. Il ne s'en forme cependant jamais en quantité un peu considérable. En décantant l'eau-mère on entraîne la majeure partie du sulfide arsénique, on enlève le reste par de petites portions d'eau, puis on exprime le sel et on le sèche. Ils se sont donné beaucoup de peine pour analyser ce sel, et l'ont trouvé composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Arsenic.	38,02	1	38,26
Soufre.	16,10	2	16,37
Oxygène	12,43	3	12,21
Potasse.	23,69	1	24,01
Eau.	9,50	2	9,15

Ce sel est incolore ; il cristallise en prismes déliés qui peuvent atteindre la longueur de 2 centimètres ; il est peu soluble dans l'eau, et la partie dissoute ne tarde pas à se décomposer en précipitant du soufre. La même décomposition s'opère pendant l'évaporation dans le vide, si la dissolution n'est pas alcaline et à peu près saturée ; dans le cas contraire, on peut obtenir des cristaux, bien qu'une partie se décompose. Quand il est bien sec, il ne s'altère pas à l'air. A 170° il perd son eau et devient jaune sans fondre. A une température plus élevée, il fond, dégage du sulfide arsénieux, et ensuite de l'arsenic métallique. Par l'ébullition, il dégage des traces d'hydrogène sulfuré, et précipite du soufre jaune qui ne contient pas trace d'arsenic, bien qu'il soit quelquefois brun. La dissolution filtrée se trouble

(1) Pogg. Ann., LXI, 394.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XIII, 44. Comptes-Rendus, déc. 1844.

Digitized by Google

à l'air, et les acides en précipitent du sulfide arsénieux. Elle ne contient pas d'acide sulfurique. Dans la dissolution même du sel, les acides précipitent directement du soufre. Quand on le fait bouillir dans de l'acide chlorhydrique, ce dernier en précipite tout le soufre qui y est contenu, et la dissolution chlorhydrique renferme ensuite de l'acide arsénieux qu'on peut retirer à l'état cristallisé.

Quand on dissout le sel dans l'eau froide, et qu'on mélange immédiatement la dissolution avec une dissolution de chlorure plombique, on obtient un précipité blanc, qui cependant ne tarde pas à noircir. Si, lorsque le précipité est encore blanc, on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique, on obtient du sulfate plombique, et une liqueur qui renferme en dissolution un acide particulier, qui rougit fortement le tournesol, mais qui au bout de peu de temps se décompose et précipite du soufre.

L'analyse du sel potassique semble mériter la confiance. Ils exposent trois compositions possibles. L'une est $2\,\dot{K}\,\dddot{\overset{\cdot\cdot}{As}} + \dddot{K}\,\dddot{\overset{\cdot\cdot}{As}} + 6\,\dot{H}$, savoir : 2 at. de bi-arséniate avec 1 at. de bisulfarséniate ; la seconde, $\dot{K}\,\dddot{\overset{\cdot\cdot}{As}} + 2\,\dot{H}$, savoir : 1 at. de bi-arséniate avec 2 at. de sulfide hydrique, et la troisième, $\dot{K}\,\dddot{\overset{\cdot\cdot}{A}}$, c'est-à-dire un sel potassique d'un acide arsénique, dans lequel 2 at. d'oxygène seraient remplacés par 2 at. de soufre ; c'est à cette dernière qu'ils attribuent le plus de probabilité. L'objection qu'ils font à la première formule est le précipité de soufre que produisent les acides dans la dissolution, tandis qu'ils devraient précipiter du sulfide arsénieux. Ils expliquent la troisième manière de voir en disant que si l'acide est formé de 1 at. d'acide arsénieux et de 2 at. de soufre, l'acide chlorhydrique précipite le soufre en se combinant avec $\dddot{\overset{\cdot\cdot}{As}}$. Mais cette prédisposition n'existe pas quand l'acide libre est dissous dans l'eau, et cependant le soufre se précipite dans ce cas. La seconde hypothèse, quoique peu probable, explique cette réaction sans trop d'artifice ; car l'hydrogène du sulfide hydrique produit de l'eau avec 2 at. d'oxygène de l'acide arsénique, le soufre se précipite et il en résulte de l'acide arsénieux. Ce sel est remarquable, mais l'on ne peut pas considérer sa composition, comme établie. Un acide arsénique copulé avec du sulfide hydrique n'est certes pas un genre de composition ordinaire, mais il n'est pas impossible.

Ferrate potassique. — M. *Frémy* (1) trouve un grand avantage pour préparer le ferrate potassique à chauffer au rouge un creuset dans des charbons, à y introduire 5 grammes, par exemple, de tournures de fer

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 368.

Digitized by Google

pures, et quand elles sont en incandescence à y jeter 10 gr. de salpêtre pulvérisé et préalablement fondu. Le fer déflagre vivement; l'on met ensuite le couvercle, et on laisse refroidir. Le résidu rouge-violet se détache facilement du creuset, et se conserve bien dans un flacon sec. Il contient un peu d'hyperoxyde potassique, et produit un petit dégagement de gaz quand on le dissout dans l'eau. Pour obtenir le ferrate potassique pur, on dissout la masse rouge dans l'eau, on décante la liqueur claire, et l'on ajoute une dissolution très concentrée d'hydrate potassique en quantité suffisante pour que le ferrate potassique soit insoluble dans la liqueur alcaline, et le précipite en poudre noire qu'on fait égoutter sur une brique sèche dans un exsiccateur. On la chauffe ensuite légèrement sur de la porcelaine poreuse, et on l'introduit dans un tube de verre qu'on ferme à la lampe, de manière à pouvoir la conserver.

Aluminate potassique. — M. *Frémy* (1) prépare de la manière suivante une combinaison cristallisée d'alumine et de potasse. Il fond de l'hydrate potassique avec de l'alumine dans un creuset d'argent, et dissout la masse dans l'eau, ou bien il fait bouillir de l'hydrate aluminique avec de l'hydrate potassique, et évapore la dissolution dans le vide. La combinaison d'alumine cristallise en petits cristaux durs et brillants qu'on peut débarrasser de l'eau-mère en les redissolvant et les faisant cristalliser une seconde fois, comme plus haut. Ils sont composés de $\dot{K}\,\dddot{Al} + 3\,\dot{H}$, et contiennent 21,6 p. 100 d'eau. Le sel a une saveur caustique; il se dissout facilement dans l'eau, et est insoluble dans l'alcool. La dissolution aqueuse étendue de beaucoup d'eau précipite de l'hydrate aluminique, et la liqueur retient en dissolution un aluminate avec excès de potasse.

Zincate potassique. — M. *Frémy* (2) a préparé une combinaison cristallisée d'oxyde zincique et de potasse, sans pouvoir toutefois la produire à volonté. Il sature une dissolution concentrée de potasse avec de l'hydrate zincique, et verse au-dessus de l'alcool. Le zincate potassique cristallise de cette manière en grandes aiguilles. Du reste, il ajoute qu'une dissolution saturée d'oxyde zincique dans la potasse précipite de l'oxyde zincique, quand on l'étend de beaucoup d'eau, et que cet oxyde est anhydre. Il a aussi observé que, lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate zincique, il perd la propriété de se dissoudre dans la potasse.

C'est faire un sacrifice à la théorie dont il a été question plus haut que de dire que les oxydes métalliques ne peuvent se combiner avec un alcali qu'autant qu'ils sont à l'état d'hydrates. On n'a qu'à essayer de traiter de l'oxyde calciné par une lessive de potasse, pour se convaincre immé-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 362.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 382.

Digitized by Google

diatement de l'inexactitude de cette assertion, car la lessive dissout l'oxyde zincique, bien que la dissolution s'opère plus lentement que lorsqu'on commence par précipiter l'oxyde par la potasse, puisqu'on en rajoute un excès.

Sels sodiques. — Bisulfate sodique. — MM. *Neumann* et *Wittstein* (1) ont fait sur le bisulfate sodique des expériences très instructives, qui prouvent que ce sel se comporte d'une manière assez semblable aux bisulfates barytique et calcique.

Quand on fond ensemble 1 poids atomique de sulfate sodique avec 1 p. atomique d'acide sulfurique, qu'on dissout la masse saline dans l'eau, et qu'on fait cristalliser, l'on obtient en premier lieu, suivant le degré de dilution de la liqueur, des cristaux de sel neutre, rendu acide par un peu d'eau-mère, ou bien un sel acide qui cristallise avec le premier, sans toutefois qu'ils présentent des proportions déterminées. Si l'on concentre ensuite l'eau-mère par l'ébullition, l'on obtient des cristaux de bisulfate, dans une eau-mère qui contient de l'acide sulfurique libre. Recueille-t-on ce bisulfate sur du papier joseph qu'on renouvelle de temps en temps, le papier se mouille continuellement, sans que le sel tombe en déliquescence. L'un des atomes d'acide sulfurique attire l'humidité de l'air, dissout probablement un peu de bisulfate, et pénètre dans le papier. Au bout d'un espace de temps assez considérable, il ne reste que du sel neutre délité, qui ne mouille plus le papier.

Sels doubles de sulfate sodique. — M. *Arrot* (2) a fait une remarque intéressante sur la cause de la difficulté qu'on rencontre généralement quand on essaie de préparer des sels doubles de sulfate sodique avec plusieurs autres oxydes métalliques, qui en donnent facilement avec le sulfate potassique; cette cause est la grande quantité d'eau de cristallisation que fixe le sulfate sodique à une basse température, à la place de l'autre sel, qui dès lors cristallise seul. On peut se procurer ces sels doubles très facilement, en dissolvant les deux sels en proportions convenables dans de l'eau bouillante, et en ne laissant refroidir la dissolution que jusqu'à + 36°,5, qui est la température à laquelle le sulfate sodique perd son eau de cristallisation; ou bien en faisant évaporer et cristallisser à cette température une dissolution plus étendue des deux sels.

De cette manière, il a préparé des sels doubles formés de 1 at. de sulfate sodique et de 1 at. de sulfate de chacune des bases suivantes: magnésie, oxyde zincique, oxyde ferreux, oxyde cuivrique et oxyde manganeux. Les sels doubles avec les trois premières bases renferment 4 at. d'eau de cristallisation, et les deux derniers seulement 2 atomes.

(1) Buchner's Rep. Z. R., xxxiv, 356 et 361.
(2) Phil. Mag., xxiv, 502.

Digitized by Google

Quand on les dissout dans l'eau chaude et qu'on laisse refroidir la dissolution jusqu'à la température ordinaire, ils cristallisent séparément ; mais l'on peut reproduire les sels doubles en se conformant aux conditions indiquées plus haut.

FERRATE SODIQUE. — Il paraît, d'après les expériences de M. *Frémy* (1), qu'il ne se forme que très peu de ferrate sodique quand on fait déflagrer du fer avec du nitrate sodique, de sorte que la préparation de ce corps ne réussit pas de cette manière. On l'obtient, au contraire, très facilement en faisant passer un courant de chlore dans une lessive de soude concentrée qui tient de l'hydrate ferrique en suspension ; mais l'on ne peut pas précipiter ce sel au moyen d'un excès d'alcali, comme on le fait pour le sel potassique.

SELS AMMONIQUES. — SULFITE AMMONIACAL. — On se rappelle que le sulfite ammoniacal de M. H. *Rose* est le sel rouge-jaunâtre qu'on obtient par la condensation réciproque du gaz ammoniac sec et du gaz acide sulfureux sec, combinaison qui s'opère toujours entre des volumes égaux, d'où il résulte que ce sel est composé de $\dot{N}H^3\ddot{S}^2$. M. H. *Rose* (2) a montré, en dernier lieu, que lorsqu'on le dissout dans l'eau, il ne donne pas lieu à du bisulfite ammonique, mais que deux atomes du sel dissous donnent naissance à 1 atome de sulfate ammonique et à 1 atome de trithyonate ammonique, c'est-à-dire que 4 at. de $\dot{S}$ se scindent en 1 at. de $\dot{S}$ et en 1 at. de S^3O^5. Les réactions qu'il a faites pour s'assurer de cette décomposition la mettent en évidence d'une manière satisfaisante.

SELS TERREUX. — FERRATE BARYTIQUE. — Le ferrate barytique, qu'on obtient en précipitant la dissolution d'un sel barytique par du ferrate potassique, est, selon M. *Frémy* (3), celui de tous les ferrates qui se conserve le mieux. On peut le laver sur le filtre sans que le papier le réduise ; il supporte l'ébullition avec l'eau, et ne se décompose qu'à la longue. Les acides les plus puissants le décomposent avec dégagement d'oxygène, mais l'acide acétique le dissout et donne une dissolution rouge ; peut-être l'acide n'agit que comme dissolvant, ou bien il est mis en liberté et se maintient en présence de l'acide acétique. Si l'on chauffe cette dissolution, elle dégage de l'oxygène et donne naissance à de l'acétate ferrique.

SULFATE CALCIQUE. — M. *Wackenroder* (4) a montré que le sulfate calcique forme avec le sulfate potassique, ainsi qu'avec le sulfate sodique,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 371.
(2) Pogg. Ann., LXI, 397.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 373.
(4) Archiv. der Pharm., XL, 7.

Digitized by Google

un sel double très peu soluble dans l'eau. Quand on fait bouillir une dissolution de bisulfate potassique avec de la craie, elle dégage de l'acide carbonique et précipite un sel double, qui entraîne presque tout le sulfate potassique qui était en dissolution. La méthode généralement employée pour durcir les bustes de gypse en les plongeant dans une dissolution d'alun, et celle qui consiste à faire digérer le gypse brûlé dans de l'eau alunée, et à le calciner ensuite légèrement avant de le couler dans les formes, ce qui lui donne, quand il est pris, la dureté du marbre, reposent évidemment sur la formation d'un sel double de ce genre; mais la science ne s'en est pas encore occupée, et on ne connaît point, par conséquent, les propriétés chimiques de ce sel.

Phosphate calcique. — Les chimistes qui, pendant les dernières années, ont fait des recherches sur les os, ou sur le phosphate calcique en général, ont déclaré assez ordinairement que le phosphate de chaux que j'ai décrit et analysé, et qu'on obtient, soit en versant du chlorure calcique dans une dissolution de phosphate sodique ordinaire, soit en précipitant exactement par l'ammonique caustique une dissolution de phosphate calcique dans l'acide chlorhydrique, est simplement du phosphate basique, $\dot{C}a^3 \dddot{\bar{P}}$, tandis que j'avais prouvé qu'il est composé de 8 atomes de chaux et de 3 at. d'acide phosporique $= 2\dot{C}a^3 \dddot{\bar{P}} + \dot{C}a^2 \dddot{\bar{P}}$. Cette circonstance m'a engagé à soumettre cette question à un nouvel examen (1) qui a pleinement confirmé l'existence d'une combinaison de 1 at. de sel neutre avec avec 2 at. de sous-phosphate calcique.

On obtient constamment le sel en question, quand on précipite une dissolution de phosphate calcique dans l'acide chlorhydrique, au moyen de l'ammoniaque dont on ajoute un peu plus qu'il ne faut pour saturer l'acide. Si la dissolution contient plus de chaux que l'acide phosphorique ne peut saturer, et si l'on ajoute un excès d'ammoniaque, il se forme en même temps un précipité d'un sel basique, qui se mélange avec le précédent, mais il est impossible de cette manière de convertir tout le précipité en $\dot{C}a^3 \dddot{\bar{P}}$. Si, au contraire, on verse dans une dissolution de chlorure calcique une dissolution de phosphate ammonique, mélangée préalablement avec un grand excès d'ammoniaque, on obtient un précipité de $\dot{C}a^3 \dddot{\bar{P}}$. Le premier de ces deux précipités est gélatineux, demi-transparent, et exige des lavages prolongés; quand il a été séché et chauffé au rouge, il présente des masses dures à cassure vitreuse. Le dernier, au contraire, est plus opaque, mucilagineux, comme un précipité de fluorure calcique, et forme après la dessiccation et la calcination une masse

(1) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 136.

Digitized by Google

blanche à cassure terreuse. Il est donc facile de les distinguer, même à leurs caractères extérieurs.

M. *Wackenroder* (1) a montré que, lorsqu'on chauffe ensemble au rouge du phosphate calcique avec du carbonate potassique, il éprouve une décomposition partielle, et a attiré sur cette circonstance l'attention des chimistes qui s'occupent de l'analyse des cendres des végétaux, car l'alcali qui y est contenu doit décomposer une partie du phosphate calcique de la cendre.

Arséniate calcique et arséniate ammonique. — J'ai dit dans le Rapport précédent, p. 108, que M. *Baumann* avait découvert un sel double d'oxyde ammonique et de chaux avec l'acide arsénique, qui se présente en petits cristaux rhomboédriques, quand on précipite une dissolution d'arséniate calcique dans l'acide nitrique par l'ammoniaque.

Il a trouvé maintenant (2) que si, dans la préparation de ce sel, on n'ajoute de l'ammoniaque que jusqu'à ce qu'on aperçoive un faible précipité de ce sel, qu'on décante la liqueur et qu'on l'abandonne à elle-même, elle dépose le sel en question contre les parois du verre; mais, dans ce cas, il n'affecte plus la forme rhomboédrique; les nouveaux cristaux sont, au contraire, des cubes ou d'autres formes appartenant au système régulier, ce qui prouve que ce sel est dimorphe, car la composition des deux espèces de cristaux est parfaitement identique.

Chromate et carbonate calcique. — M. *Anthon* (3) a décrit un sel double, formé de 1 at. de carbonate et 2 at. de chromate calcique, qu'il a obtenu en précipitant une dissolution chaude de chromate calcique dans l'acide nitrique, par du carbonate sodique. Ce sel est une poudre jaune-soufre qui, d'après l'analyse, est composée de $\dot{C}a\,\ddot{C} + 2\dot{C}a\,\dddot{C}r$. La liqueur, après la précipitation, était incolore, et ne contenait plus d'acide chromique. Il doit y avoir ici une erreur dans les données; il est impossible qu'il se forme du carbonate calcique sans que la chaux se sépare de l'acide chromique, qui doit alors rester dans la liqueur, bien qu'on ne l'y ait pas trouvé, car le sel calcique précipité ne renferme pas le tiers de l'acide chromique qui a été remplacé par l'acide carbonique.

Phosphate magnésique. — M. *Schaffner* (4) a examiné de près le phosphate magnésique. Quand on mélange des dissolutions très diluées de phosphate sodique et de sulfate magnésique, et qu'on laisse le mélange en repos pendant 24 heures, il dépose des aiguilles soyeuses de phosphate magnésique qui sont insipides et insolubles dans l'eau. Leur composition s'exprime, ainsi que M. *Graham* l'a montré, par la formule

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 163.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIV, 10.
(3) Buchner's Bep. Z. R., XXXIV, 246.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., L, 145.

Digitized by Google

$\dot{M}g^2 \dddot{P} + 15\dot{H}$. Elles renferment 54,75 p. 100 d'eau. A 100° elles perdent 8 at. d'eau; entre 180° et 190° elles perdent 6 at. d'eau, et le dernier atome n'en est chassé qu'à la chaleur rouge. En faisant bouillir le se neutre à plusieurs reprises dans l'eau, tant que cette dernière, au bout de quelque temps d'ébullition, acquérait la propriété de rougir le papier de tournesol, l'on a obtenu finalement le sel basique, qui, séché a 100°, se compose de $\dot{M}g^3 \dddot{P} + 7\dot{H}$; 5 at. d'eau s'échappent à 180°, et les deux autres à la chaleur rouge. Ce sel est une poudre blanche pesante, soluble dans les acides, mais peu soluble dans l'acide acétique. Quand on le chauffe au rouge, il passe avec production de lumière à l'état de pyrophosphate, ce qui est une nouvelle preuve que l'acide pyrophosphorique donne lieu à des sels basiques, et a la même capacité de saturation que l'acide ordinaire.

L'eau dans laquelle on fait bouillir le phosphate neutre renferme du phosphate magnésique, qui après l'évaporation de la liqueur se réduit en un sirop acide incristallisable; si on le mélange avec de l'alcool, il se décompose et précipite du phosphate magnésique neutre, qui ne contient que 1 at. d'eau, $\dot{M}g^2 \dddot{P} + \dot{H}$.

Carbonate magnésico-ammonique. — M. *Favre* (1) a étudié le sel double de carbonate magnésique et de carbonate ammonique, qu'on connaissait depuis longtemps, mais qui n'avait pas été analysé. On peut le préparer de plusieurs manières différentes. Quand on agite une dissolution de carbonate ammonique avec du carbonate magnésique, et qu'on filtre la dissolution, elle dépose bientôt des cristaux. Si l'on agite plus longtemps et avec un excès de sel ammonique, toute la magnésie se convertit en cristaux grenus du même sel. Mieux vaut toutefois dissoudre du carbonate magnésique dans de l'eau, à l'aide d'un courant d'acide carbonique, et quand la dissolution est saturée, la mélanger avec une dissolution de carbonate ammonique, dont on ajoute un excès; le sel double ne tarde pas à se déposer en petits prismes carrés bien déterminés et brillants (il y a moins de peine encore en versant simplement une dissolution un peu étendue d'un sel magnésique dans une solution de carbonate ammonique, et agitant jusqu'à ce qu'il se forme un précipité). On sépare les cristaux, qui sèchent facilement et qu'on peut conserver dans un vase sec. Ils sont composés de $\dot{N}\dot{H}^4 \ddot{C} + \dot{M}g \ddot{C} + 4\dot{H}$. L'eau froide les décompose, en dissolvant le sel ammonique, sans détruire la forme cristalline, et il reste du carbonate magnésique neutre.

Chromate magnésico-potassique. — M. *Anthon* (2) a décrit le chro-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 474.
(2) Buchner's Rep. Z. R., xxxiv, 248.

Digitized by Google

mate magnésico-potassique. Il l'a obtenu en saturant du bichromate potassique par du carbonate magnésique et évaporant la dissolution. Ce sel double se dépose en beaux cristaux jaunes, composés de $\dot{K}\dddot{Cr} + \dot{M}g\dddot{Cr} + 2\dot{H}$.

Sels zirconiques. — M. *Hermann* (1) a analysé plusieurs sels zirconiques. Nous avons vu p. 84 que M. *Svanberg* a montré que la zircone dont s'est servi M. *Hermann* dans ses recherches était un mélange de deux bases différentes; mais je rendrai compte malgré cela des expériences de ce dernier.

Il a obtenu le *chlorure zirconique* en chauffant au rouge dans un courant de chlore un mélange de zircone et de charbon pulvérisé. Le chlorure sublime, et forme une masse blanche qui fume à l'air. Sur la langue, il produit la même sensation qu'un fer rouge, et au contact de l'eau, le bruit d'un métal en incandescence. Il se dissout entièrement dans l'eau; mais si l'on évapore la dissolution, elle devient acide et dépose un sel basique en prismes déliés et étoilés qui se composent de $\dddot{Zr}\dddot{Cl}^3 + \dddot{Zr}\dddot{H}^3 + 24\dot{H}$, et qui renferment 42,5 p. 100 d'eau. Ce sel est très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Quand on expose les cristaux à une douce chaleur, ils deviennent opaques, et perdent de l'eau et de l'acide chlorhydrique sans changer de forme; le résidu est composé de $\dddot{Zr}\dddot{Cl}^3 + 2\dddot{Zr}$.

Le *sulfate zirconique* qu'on obtient en précipitant une dissolution concentrée de chlorure zirconique par une dissolution saturée et bouillante de sulfate potassique est formé, d'après l'analyse de M. *Hermann*, de $\dddot{Zr}\,\dddot{S} + 5\dddot{Zr}$.

Le *sulfite zirconique* est un précipité qui se forme quand on mélange du sulfate zirconique avec du sulfite ammonique, et qui se redissout dans un excès de ce dernier en formant avec lui un sel double. Si la zircone contenait du fer, l'oxyde ferrique se dissout aussi à cette occasion. Aucune des deux bases n'est précipitée par la potasse caustique, mais l'on peut séparer l'oxyde ferrique de la dissolution alcaline, en la traitant par l'hydrogène sulfuré.

Le *nitrate zirconique basique* se forme quand on expose le sel neutre pendant quelque temps à 100° : ce dernier perd de l'acide nitrique et de l'eau, et se convertit en une masse saline bulleuse, composée de $\dddot{Zr}\,\dddot{N} + \dddot{Zr}$, et très soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Si l'on évapore la dissolution aqueuse de ce sel plusieurs fois de suite à siccité, tant qu'il perd de l'acide nitrique par la dessiccation, il laisse finalement une masse gélatineuse qui se fendille quand on la dessèche

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXI, 81.

Digitized by Google

complétement, et qui devient transparente comme la gomme. Elle paraît renfermer $\dddot{Z}r\,\dddot{N} + 2\dddot{Z}r$.

Le *phosphate zirconique* tel qu'on l'obtient par double décomposition, ou en mélangeant la dissolution d'un sel zirconique avec de l'acide phosphorique, est un précipité gélatineux qui se réduit en morceaux demi-transparents, après avoir été lavé et séché. Il est composé de $\dddot{Z}r^2\,\dddot{P}^3$. La liqueur qui surnage sur le précipité contient encore une quantité notable de ce sel dissous dans l'acide libre, et qu'on peut précipiter en saturant ce dernier.

Le *carbonate zirconique* s'obtient en mélangeant un sel zirconique avec un carbonate alcalin, tant qu'il se forme un précipité dont la formation est accompagnée d'un dégagement abondant d'acide carbonique. Le précipité est blanc et floconneux; on le lave à l'eau froide, et on le sèche sur de l'acide sulfurique. D'après l'analyse il renferme $\dddot{Z}r^2\,\dddot{C} + 6\dot{H}$. Il se décompose sous l'influence de la chaleur; par l'ébullition il perd l'acide carbonique; une grande partie s'échappe déjà par la dessiccation à chaud. L'acide carbonique s'échappe entièrement quand on le chauffe au rouge.

Sels métalliques. — Préparer des sels manganeux exempts de fer. — M. *Kemp* (1) a indiqué la méthode suivante pour se procurer à peu de frais des sels manganeux exempts de fer. On dissout de l'hyperoxyde manganique dans de l'acide chlorhydrique ou sulfurique, et l'on fait bouillir jusqu'à ce qu'ils ne dégagent plus de chlore ou plus d'oxygène. On précipite ensuite l'oxyde ferrique en ajoutant un carbonate alcalin, par petites portions, jusqu'à ce qu'une goutte d'essai ne produise plus de coloration bleue avec le cyanure ferroso-potassique. Le sel manganeux est alors assez pur pour les emplois techniques. Pour pouvoir l'employer dans les laboratoires de chimie, il faut encore précipiter l'oxyde manganeux par un carbonate alcalin et redissoudre le précipité dans un acide. On peut aussi, pour éviter la présence d'un alcali dans le sel, précipiter une partie de la dissolution par un carbonate alcalin, et se servir du précipité pour séparer l'oxyde ferrique de l'autre partie, par la digestion.

Chlorure ferrique. M. *Gobley* (2) a proposé une méthode plus prompte que celle de M. *Mohr* (Rapport 1840, p. 85) pour préparer le chlorure ferrique. Elle consiste à dissoudre de la pierre sanguine jusqu'à saturation dans de l'acide chlorhydrique, à évaporer la dissolution au bain-marie, avec la précaution de détourner les vapeurs d'eau du bain-marie pour qu'elles n'arrivent pas à la dissolution, ce qui donnerait lieu

(1) L. and E. Phil. Mag., xxv, 519.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 301.

Digitized by Google

à de l'acide chlorhydrique, et à prolonger l'évaporation jusqu'à ce qu'une petite quantité d'essai n'ait plus l'odeur d'acide chlorhydrique et ne tarde pas à se figer. On coule alors le sirop dans un vase de porcelaine, dans lequel on a passé préalablement un linge gras, puis on met le couvercle. Au bout de vingt-quatre heures on a une masse solide qu'on réduit en morceaux et qu'on introduit dans un flacon sec, où on peut la conserver sans altération. La composition de cette préparation est représentée par $\overline{Fe}\,\overline{Cl}^3 + 5\,\dot{H}$, ou à peu près, car la quantité d'eau dépend toujours de l'époque à laquelle on a cessé l'évaporation. L'eau s'échappe plus lentement depuis le moment où la liqueur contient 5 at. d'eau, de sorte qu'on atteint ordinairement assez près de cette proportion.

M. *Wittstein* (1) a examiné le chlorure ferrique qu'on obtient en traitant une dissolution de chlorure ferreux par de l'eau régale, évaporant et faisant cristalliser dans un exsiccateur. La dissolution sirupeuse se prend en masse composée de tables rhomboïdales qui contiennent 6 atomes ou 25 p. c. d'eau de cristallisation.

Si l'on évapore à siccité au bain-marie, l'on obtient une masse déliquescente, qui au contact de l'eau précipite un sel plus basique et insoluble. Le résidu desséché au bain-marie renferme, d'après l'analyse, $\overline{Fe}\,\overline{Cl}^3 + 2\dot{\dot{\dot{F}}}e + \dot{H}$. M. *Wittstein* hésite à l'envisager comme un simple mélange, vu la décomposition qu'il éprouve au contact de l'eau. Cependant rien n'est plus ordinaire que de voir certains sels basiques se décomposer au contact de l'eau en sel neutre, ou moins basique, qui se dissout, et en sel plus basique qui est insoluble.

Le précipité jaune qui se forme quand le chlorure ferreux neutre s'oxyde à l'air a été analysé par M. *Wittstein;* il l'a trouvé composé de $\overline{Fe}\,\overline{Cl}^3 + 2\dot{\dot{\dot{F}}}e + 3\dot{H}$.

Réduction de sels ferriques a l'état de sels ferreux. — L'on a fait un grand nombre d'expériences sur la réduction des sels ferriques à l'état de sels ferreux. M. *Napier* (2) a montré, ce que l'on savait au reste auparavant, que la plupart des métaux, sauf l'or et le platine, ramènent les sels ferriques à l'état de sels ferreux. M. *Stenhouse* (3) a trouvé que la même chose a lieu en vase clos, à froid et en très peu de temps par des matières organiques. Il a employé dans ce but de l'herbe, du foin, du bois et de la sciure de bois, et même de la tourbe et du charbon de bois, et ce sont ces deux derniers qui exerçaient l'action la plus prompte. Avec le sucre, l'amidon, la gomme, l'alcool et l'essence de térébenthine, il fallait avoir recours à l'ébullition, mais la réduction ne s'opérait pas complétement.

(1) Buchner's Rep. Z. R., xxxiv, 30.
(2) Phil. Mag., xxiv, 365.
(3) Phil. Mag., xxv, 199.

Digitized by Google

M. *Wittstein* (1) a fait des recherches sur le carbonate ferreux, que l'on obtient en précipitant une dissolution bouillante de sulfate ferreux par du carbonate sodique. Le précipité est pesant et grenu, comme le carbonate calcique, mais il devient vert-grisâtre en vertu de l'oxydation inévitable pendant l'expérience. Il a trouvé que ce carbonate ferreux est un mélange de carbonate ferreux avec de l'hydrate ferrique, $\dddot{Fe}^2\ \dddot{H}^3$, et que le carbonate contient 1 at. d'eau de cristallisation. Cette dernière observation paraît peu probable. Le carbonate ferreux ressemble tellement au carbonate calcique, quant à la manière dont il se produit, formant d'abord un précipité volumineux qui devient ensuite pesant et grenu, que l'on a de la peine à croire qu'il puisse fixer de l'eau. La couleur verdâtre prouve en outre que pendant la précipitation il entraîne de l'oxyde ferroso-ferrique et non de l'hydrate ferrique.

Quand on expose ce précipité humide à l'air, il s'oxyde rapidement, s'échauffe et se convertit peu à peu entièrement en hydrate ferrique. L'analyse de cet hydrate ferrique l'a conduit à la formule $3\dddot{Fe} + 8\dot{H}$ (21,075 p. c. d'eau), qui prouve que l'hydrate ferroso-ferrique, qui se précipite en même temps, se convertit à l'air en $\dddot{Fe}^2\ \dddot{H}^3$, tandis que le carbonate ferreux produit $\dddot{Fe}\ \dddot{H}^3$.

Carbonate cobaltique. — M. *Beetz* (2) a examiné plusieurs combinaisons, en proportions différentes, formées d'acide carbonique et d'oxyde cobaltique.

Le précipité qu'on obtient au moyen d'un carbonate alcalin, qu'on lave ensuite dans une atmosphère d'hydrogène et qu'on sèche dans le vide, se compose, ainsi qu'on le savait auparavant, de $2\dot{Co}\ \ddot{C} + 3\dot{Co} + 4\dot{H}$.

Quand on dissout cette combinaison dans l'eau à l'aide d'un courant d'acide carbonique, on obtient un bicarbonate dont la dissolution est rose. Si l'on précipite cette dissolution par l'addition d'une petite quantité de potasse caustique, ou bien si on la fait bouillir, on reproduit le même carbonate dont il a été question. On n'a pas essayé d'abandonner cette dissolution à l'évaporation spontanée.

Lorsqu'on précipite une dissolution cobaltique par du bicarbonate sodique, on obtient le même sel, mais la liqueur en contient un autre, et précipite le même sel si on la porte à l'ébullition. Quand on l'abandonne à elle-même alors, elle dépose un autre carbonate cobaltique, qui est composé de $2\dot{Co}\ \ddot{C} + 2\dot{Co} + 5\dot{H}$, d'après l'analyse de M. *Beetz ;* au contact de l'eau il se décompose et reproduit le précédent.

Un excès de carbonate alcalin produit dans une dissolution bouillante

(1) Buchner's Rep., xxxv, 65.
(2) Pogg. Ann., lxi, 500.

Digitized by Google

d'un sel cobaltique un précipité d'un beau bleu-indigo, qui devient vert si l'on prolonge l'ébullition et renferme de l'alcali et du sesqui-oxyde.

La combinaison bleue, après avoir été lavée et séchée dans l'hydrogène, a conduit, par l'analyse, à la formule $\dot{Co}\,\ddot{C}\,\dot{H} + 3\dot{Co}\,\dot{H}$; elle renferme par conséquent 1 at. de sel neutre de moins que le carbonate ordinaire.

M. *Schubert* (1) a exposé dans un exsiccateur une dissolution d'oxyde cobaltique dans de l'acide carbonique et de l'eau, et a obtenu du carbonate cobaltique cristallisé en mamelons formés d'aiguilles rouges. Il ne l'a pas analysé. En exposant la dissolution à l'air, elle perdait de l'acide carbonique et précipitait une poudre rouge.

J'ai déjà parlé de deux sels doubles de sulfate et de nitrate sesquicobaltique avec l'oxyde ammonique, à l'occasion du soi-disant acide cobaltique, p. 95, auquel je renvoie pour ces sels.

Phosphate zincique. — M. *Schaffner* (2) a analysé le phosphate zincique, et l'a trouvé composé de $\dot{Zn}^2\,\dddot{P} + 4\,\dot{H}$. M. *Graham* avait trouvé 1 at. d'eau de moins. Il ne se décompose pas sous l'influence de l'ébullition, comme le fait le sel magnésique.

Carbonate zincique ammoniacal. — M. *Favre* (3) a examiné le sel qui cristallise peu à peu dans la liqueur qu'on obtient en dissolvant du carbonate zincique, récemment précipité, dans une dissolution concentrée de carbonate ammonique. Ce sel est formé de 2 at. de carbonate zincique neutre et de 1 at. d'ammoniaque $= 2\,\dot{Zn}\,\ddot{C} + \dot{N}\,\dot{H}^3$. Dans l'eau bouillante il perd de l'ammoniaque et de l'acide carbonique, et se réduit en une poudre pesante.

L'eau-mère qui a déposé les cristaux précipite la même combinaison pulvérulente, quand on la fait bouillir.

Iodure plombique et sel ammoniac. — M. *Vœlkel* (4) a analysé le sel qu'on obtient en versant de l'acétate plombique dans un mélange bouillant d'iodure potassique et de sel ammoniac, avec la précaution de ne pas laisser se former de précipité stable. La liqueur dépose, par le refroidissement, des aiguilles soyeuses, jaune-pâle, composées de 2 at. d'iodure plombique et de 1 at. de chlorure ammonique $= 2\,\dot{Pb}\,\dot{I} + \dot{N}\,\dot{H}^4\,\dot{Cl}$. Le même sel se forme aussi quand on dissout de l'iodure plombique dans une dissolution bouillante de sel ammoniac et qu'on laisse refroidir lentement. L'eau se décompose ; elle dissout le sel ammoniac, et laisse de l'iodure plombique pulvérulent.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxiii, 251.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., l, 148.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., x, 478.
(4) Pogg. Ann., lxii, 252.

Digitized by Google

SULFATE PLOMBIQUE. — M. *Lawrence Smith* (1) a examiné l'action de quelques sels ammoniques sur le sulfate plombique, et a trouvé que tous le décomposent. Le chlorure ammonique et le nitrate ammonique qu'on fait bouillir avec lui, produisent du sulfate ammonique et du chlorure plombique ou du nitrate plombique. Le carbonate et l'oxalate ammonique produisent une décomposition analogue.

L'acétate ammonique le dissout à l'aide de l'ébullition, et si l'on évapore la dissolution à siccité, on obtient du sulfate ammonique cristallisé et une masse incristallisable, formée d'acétate plombique et d'acétate ammonique.

Le tartrate ammonique le dissout à froid, et si on laisse la partie qui ne se dissout pas pendant quelque temps en contact avec la liqueur, elle se convertit en tartrate plombique. Quand on fait bouillir, la dissolution se trouble peu à peu, en vertu de petits cristaux de tartrate plombique qui se déposent.

Le citrate ammonique le dissout encore mieux à froid, et continue à en dissoudre quand on porte à l'ébullition. Par le refroidissement, on obtient un sel double pulvérulent, formé de citrate plombique et de citrate ammonique, qui ne renferme pas trace d'acide sulfurique quand il a été convenablement lavé. Le succinate ammonique même décompose aussi le sulfate plombique. Il va sans dire que les dissolutions des sels ammoniques doivent être concentrées. La décomposition dépend toujours de la solubilité du sel plombique dans la dissolution. Il se maintient dans des dissolutions diluées, à cause de son insolubilité.

M. *Kersten* (2) a montré que le sulfate plombique, en contact sous l'eau avec des matières organiques, se réduit à la longue à l'état de sulfure, comme nous savons que cela arrive avec les sulfates alcalins, le gypse et plusieurs autres sulfates.

ACÉTATE PLOMBIQUE. — M. *Wittstein* (3) a fait un grand nombre d'expériences sur les différents degrés de saturation des combinaisons d'acide acétique et d'oxyde plombique, et est arrivé aux conclusions suivantes :

L'acide acétique ne peut pas se combiner avec plus de 3 at. d'oxyde plombique sur 1 at. d'acide. Il n'existe pas de combinaison avec 6 atomes d'oxyde plombique, et celle qu'on croyait avoir préparée n'était qu'un mélange de $\dot{P}b^3\dddot{A}c$ avec de l'oxyde plombique. (M. *Wittstein* est dans l'erreur à cet égard, car cette combinaison cristallise en grandes aiguilles. Il est probable qu'il a employé des dissolutions trop concentrées, dans lesquelles elle ne peut pas se former, parce qu'elle y est insoluble.)

(1) Sillimann's Amer. Journ., XLVIII, 95.
(2) Journ. für. pr. Chemie, XXXI, 491.
(3) Buchner's Rep., XXXIV, 181.

Digitized by Google

Pour préparer $\dot{P}b^3\dddot{A}c$, il faut employer plus d'oxyde plombique que la formule ne l'indique.

SELS BISMUTHIQUES — M. *Arppe* (1) et M. *Heintz* (2) ont fait des recherches sur les sels bismuthiques. M. *Arppe* s'est occupé spécialement des combinaisons du bismuth avec le chlore et l'iode.

CHLORURE BISMUTHIQUE. — Le *chlorure bismuthique*, qui cristallise dans une dissolution chlorhydrique saturée à chaud, contient 2 atomes ou 5,31 p. 100 d'eau de cristallisation.

Le chlorure bismuthique basique, que l'eau précipite de la dissolution du sel neutre, est composé, d'après l'analyse, de $\ddot{B}i\,\ddot{C}l^3 + 2\,\dddot{B}i + 3\,\ddot{H}$. Il devient anhydre quand on le chauffe à 125°. M. *Jacquelain* a observé qu'on obtient un sel basique anhydre qui a la même composition, quand on chauffe du chlorure bismuthique cristallisé dans un courant de vapeur d'eau, aussi longtemps que celle-ci entraîne de l'acide chlorhydrique. Le sel qui reste présente des écailles blanches et brillantes, qui ne s'altèrent pas à l'air. Le sel bibasique qu'on obtient par voie humide se décompose au contraire par la distillation sèche ; il dégage du chlorure bismuthique, qui passe à la distillation et laisse un résidu qui est jaune tant qu'il est chaud, et qui devient blanc par le refroidissement. Cette combinaison est, à ce qu'il paraît, un sel 6 - basique $= \ddot{B}i\,\ddot{C}l^3 + 6\,\dddot{B}i$.

Sels doubles avec le chlorure bismuthique. Ces sels ne sont point déliquescents, mais l'eau les décompose en séparant du chlorure bismuthique bibasique insoluble.

Sels potassiques. Quand on dissout 2 poids atomiques d'oxyde bismuthique dans de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute 1 p. at. de chlorure potassique à la dissolution, on obtient, par l'évaporation, des prismes rhomboédriques courts, dont deux des arêtes latérales sont quelquefois remplacées par des plans et les font paraître hexagones. Ils sont composés de $2\,K\,\ddot{C}l + \ddot{B}i\,\ddot{C}l^3$.

Si l'on dissout 3 p. at. d'oxyde bismuthique dans de l'acide chlorhydrique, et qu'on ajoute 2 p. at. de chlorure potassique, on obtient un autre sel qui cristallise en prismes rhomboédriques mieux déterminés et qui renferment $3\,K\,\ddot{C}l + Bi\,\ddot{C}l^3$.

Sels sodiques. Quand on dissout 2 p. at. d'oxyde bismuthique dans de l'acide chlorhydrique, qu'on ajoute ensuite 1 p. at. de chlorure sodique et qu'on évapore le mélange, il dépose des prismes hexagones cannelés, qui ressemblent au salpêtre. Ce sel double est composé de $2\,Na\,\ddot{C}l + \ddot{B}i$

(1) De iodetico bismuthico, Spec. Acad. die 5 jun. 1844. De chloreto bismuthico, Sp. Acad. die 9 oct. 1844. Helsingforssiæ.

(2) Pogg. Ann. LXIII, 55 et 567.

Digitized by Google

$\overline{Cl}^3 + 2\dot{H}$. Si le chlorure sodique a été employé en grand excès, l'eau-mère dépose encore d'autres cristaux qui ressemblent aux premiers, mais dont la proportion de chlorure sodique qu'ils renferment paraît indiquer plutôt une réunion par cristallisation qu'une combinaison chimique. M. *Arppe* a trouvé, entre autres, qu'ils renfermaient 18 at. de chlorure sodique sur un équivalent de $\overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$.

Les *sels ammoniques* sont parfaitement analogues aux sels potassiques; ils s'obtiennent de la même manière et ont la même forme cristalline.

Iodure bismuthique. L'iode se combine difficilement avec le bismuth. La majeure partie de l'iode se volatilise par la chaleur, et laisse le bismuth à l'état métallique. La meilleure manière de le préparer est de dissoudre 1 p. de nitrate bismuthique dans 8 p. d'eau mélangée avec de l'acide nitrique, en quantité suffisante pour qu'elle ne le décompose pas, et d'y verser une dissolution d'iodure potassique dans 8 p. d'eau. Le précipité est brun-violet; on le lave rapidement à l'eau froide, on l'exprime et on le sèche. Après cette opération, il est presque noir et produit des traits métalliques sous le brunissoir.

L'eau le décompose facilement lorsqu'il est à l'état humide, et surtout quand elle est chaude, et le convertit en un sel basique rougeâtre. S'il a été séché il faut employer l'ébullition, qui n'agit même que très lentement. Il est soluble dans l'acide nitrique et l'acide iodhydrique; l'eau et l'alcool précipitent un sel basique de ces dissolutions. La dissolution qui a été précipitée par l'alcool est jaune et devient brun-châtain par l'évaporation. Quand elle commence à répandre une odeur acide, elle dépose de petits cristaux noirs d'iodure bismuthique, qu'on peut laver avec de l'eau sans qu'ils s'altèrent. Si l'on continue à évaporer, elle produit de l'iodure bismuthique acide. On peut obtenir ce sel plus facilement en dissolvant de l'iodure bismuthique dans de l'acide iodhydrique et évaporant la dissolution sous une cloche à évaporation, où elle dépose peu à peu des octaèdres rhomboïdaux brun foncé, ou des prismes obliques. Ces cristaux sont de l'iodure bismuthique acide, composé de $\overline{Bi}\,\overline{I}^3 + \overline{HI} + 8\dot{H}$; ils contiennent 10,01 p. 100 d'eau. Exposés à l'air, ils répandent des fumées abondantes, lors même que l'air est sec, et dégagent de l'acide iodhydrique et des vapeurs d'iode. Ce sel n'est point déliquescent; il produit au contact de l'eau un sel basique, comme le sel neutre. L'eau acide qui surnage ne contient pas trace de bismuth dissous.

Iodure bismuthique bibasique, $\overline{Bi}\,\overline{I}^3 + 2\dddot{Bi}$. On obtient ce sel en décomposant le sel neutre par l'eau bouillante; il est rouge, insoluble dans l'eau, dans l'iodure potassique, dans le chlorure potassique et dans les combinaisons correspondantes du sodium. L'hydrate potassique ne le décompose que très difficilement, et la décomposition ne s'effectue même pas complétement avec l'aide de l'ébullition. Le carbonate ammonique,

Digitized by Google

avec le concours de l'ébullition, le décompose plus facilement et plus complétement. Quand on le chauffe à l'air libre, il se convertit en oxyde bismuthique, et dégage de l'iode.

Iodure bismuthique 5-basique, $\overline{B}i\,\overline{I}^3 + 5\,\overline{B}i$. Cette combinaison se forme quand on précipite une dissolution d'iodure potassique dans 1700 p. d'eau par du nitrate bismuthique. On peut aussi employer une dissolution très diluée d'iodure dans l'acide nitrique ou dans l'acide iodhydrique, ou bien une dissolution moins étendue, mais qui renferme un peu de potasse caustique en dissolution. Une autre manière de le préparer consiste à arroser de l'iodure bismuthique avec une quantité d'iodure potassique qui ne suffit pas pour le dissoudre entièrement. Ce composé est jaune-rouge, et présente, du reste, les mêmes réactions que le précédent.

Iodure bismuthico-potassique, $2\,K\overline{I} + \overline{B}i\,\overline{I}^3$. On l'obtient en saturant une dissolution concentrée d'iodure potassique par de l'iodure bismuthique; les dernières portions de ce sel qu'on ajoute se convertissent en sel basique jaune. La dissolution est rouge, et dépose par l'évaporation, sous une cloche, des écailles cristallines hexagones, allongées et rouges, qui paraissent appartenir au système rhomboïdal. Elles contiennent, d'après l'analyse, plus d'un atome d'eau, mais moins de deux. L'eau les décompose et en sépare de l'iodure bismuthique 2-basique.

Quand on mélange une dissolution d'iodure potassique avec une dissolution d'iodure bismuthique, dans une quantité suffisante d'acide iodhydrique, et qu'on évapore dans un exsiccateur, on obtient d'abord des cristaux d'iodure potassique, si la liqueur en contenait un excès, puis ensuite de petits cristaux noirs d'un sel double acide formé de $4\,K\overline{I} + \overline{B}i\,\overline{I}^3 + \overline{H}I$. Ces cristaux fument dans l'air sec, dégagent de l'acide iodhydrique, et deviennent rouges. Les cristaux noirs et les rouges se dissolvent entièrement dans une petite quantité d'eau. Si l'on emploie une plus grande quantité d'eau, il se précipite de l'iodure bismuthique, et un très grand excès d'eau en sépare le sel 2-basique.

M. *Heintz* s'est aussi occupé des combinaisons du bismuth avec le chlore et l'iode. Il a analysé le chlorure bismuthique anhydre et a obtenu un résultat conforme à la composition théorique.

L'analyse du chlorure bismuthique basique, précipité par l'eau, l'a conduit au même résultat que M. *Arppe;* mais M. *Heintz* a obtenu un autre sel basique, en sublimant du chlorure bismuthique dans une atmosphère d'hydrogène; le nouveau sel se dépose avec le chlorure bismuthique sublimé; mais on peut séparer le sel neutre à l'aide de la chaleur, sans que le sel basique soit altéré par la chaleur nécessaire pour volatiliser le premier. D'après l'analyse, il a la même composition que le précédent, et il paraît être analogue à celui que M. *Jacquelain* a décrit.

M. *Heintz* a obtenu l'iodure bismuthique à l'état de sublimé en opérant

Digitized by Google

dans une atmosphère de gaz acide carbonique ; au commencement, il se dégage un peu d'iode, puis vient l'iodure bismuthique sous forme d'un gaz brun-rouge qui se dépose en petites paillettes vertes à reflet métallique.

La composition, $\overline{Bi}I^3$, et les propriétés de ce produit, s'accordent en tous points avec celui qu'on obtient par la voie humide.

M. *Heintz* a fait observer que l'oxyde bismuthique a une tendance très prononcée à former des sels basiques plutôt que des sels neutres, et que le seul sel neutre qu'il ait réussi à préparer est le nitrate bismuthique cristallisé. Mais il ne s'est pas donné beaucoup de peine pour rechercher les circonstances favorables à la formation de quelques unes de ces combinaisons, dont l'existence paraît plus probable.

Sulfate bismuthique. — M. *Heintz* a dissous de l'oxyde bismuthique dans de l'acide sulfurique et évaporé la dissolution à siccité ; mais, comme il n'a pas pu réussir de cette manière à obtenir un produit constant, il a chauffé le résidu à feu nu, jusqu'à ce qu'il devînt jaune et cessât de dégager des vapeurs trop abondantes d'acide sulfurique. Il faut cependant avoir soin de saisir le moment où l'acide sulfurique cesse de se volatiliser, lorsque la température est de quelques degrés supérieure à celle de l'ébullition de l'acide sulfurique ; car il est probable qu'à cette époque le résidu est le sel neutre, et que l'acide exige ensuite une température beaucoup plus élevée pour en être chassé. Le sel, qui est jaune pendant la calcination, est blanc après le refroidissement ; il est composé de $\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S}$. Il est insoluble dans l'eau ; mais l'acide nitrique et l'acide sulfurique le dissolvent.

Quand on mélange une dissolution saturée d'oxyde bismuthique dans l'acide nitrique avec de l'acide sulfurique, il se forme un précipité qui est en partie composé d'aiguilles microscopiques, renfermant 7,85 p. 100 d'eau ; la formule de ce précipité est $\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S}^2 + 3\dot{H}$. On n'obtient pas d'autre sel que celui-à, quelle que soit la quantité d'acide sulfurique qu'on emploie. Au contact de l'eau, il se décompose et laisse un sel qui, après avoir été bien lavé, a conduit à la formule $\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Sulfate bismuthico-potassique. — Quand on mélange une dissolution de nitrate bismuthique avec une dissolution de sulfate potassique neutre ou acide, dont on ajoute un excès, on obtient un précipité qui est un sel double formé de 3 at. de sulfate potassique et de 1 at. de sulfate bismuthique neutre, $= 3\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S}^3$. Le sulfate potassique précipite d'une dissolution bismuthique très diluée un autre sel, dont la composition n'est pas oujours constante, mais se rapproche assez de $2\dot{K}\,\dddot{S} + \dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S}^2 + \dot{H}$, pour ne laisser aucun doute sur ce que cette combinaison en compose la majeure partie. Ces deux sels se décomposent au contact de l'eau et produisent $\dddot{\overline{Bi}}\,\dddot{S} + 2\dot{H}$, qui ne se dissout pas.

Digitized by Google

NITRATE BISMUTHIQUE. — Le nitrate cristallisé est composé de $\dddot{\text{Bi}}\,\dddot{\text{N}}^3 + 9\dot{\text{H}}$, et contient 16,86 p. 100 d'eau. En analysant le sel basique que l'eau précipite, il a obtenu des résultats oscillant entre 79 et 82 p. 100 d'oxyde, et 15,10 à 18,29 p. 100 d'acide nitrique. Ces oscillations prouvent d'une manière évidente qu'il n'a pris aucune précaution pour obtenir l'un quelconque des nombreux sels basiques que l'acide nitrique forme avec l'oxyde bismuthique, et qui se trouvaient mélangés dans le sel qu'il a analysé.

PHOSPHATE BISMUTHIQUE. — Le précipité que produit le phosphate sodique dans le nitrate bismuthique est composé de $\dddot{\text{Bi}}\,\dddot{\text{P}}$. C'est une poudre cristalline assez peu soluble dans l'acide nitrique pour qu'on puisse employer ce dernier avec avantage pour la laver. Elle est inaltérable dans l'eau, infusible, et se réduit à l'état de phosphure bismuthique quand on la chauffe dans un courant d'hydrogène; à une chaleur très élevée, le phosphore se volatilise et distille. Le gaz oxyde carbonique ne la réduit pas.

CARBONATE BISMUTHIQUE. — Un carbonate alcalin produit, dans une dissolution de nitrate bismuthique, un précipité qui, après avoir bouilli dans l'excès de la liqueur alcaline, est composé de $\dddot{\text{Bi}}\,\dddot{\text{C}}$, et se dissout avec effervescence dans l'acide nitrique et dans l'acide chlorhydrique.

OXALATE BISMUTHIQUE. — Quand on précipite une dissolution de nitrate bismuthique par l'acide oxalique, on obtient de l'oxalate bismuthique, qu'il faut faire bouillir une couple de fois avec de l'eau, et ensuite laver avec de l'eau bouillante, pour le délivrer entièrement de l'acide nitrique. Il forme une poudre cristalline blanche, soluble dans l'acide chlorhydrique, et peu soluble dans l'acide nitrique. Entre 200° et 240°, elle se décompose et ne dégage que de l'acide carbonique, quand elle est pure. On n'a rien ajouté à l'égard du résidu. La formule de cet oxalate est $2\dddot{\text{Bi}}\,\dddot{\text{C}}^2 + 3\dot{\text{H}}$; il contient 4,08 p. 100 d'eau. M. *Heintz* croit que le sel qui se précipite en commençant est $\dddot{\text{Bi}}\,\dddot{\text{C}}^3$, et qu'il se convertit en sel basique par l'ébullition et les lavages à l'eau chaude.

SELS DE BISMUTH EXEMPT D'ARSENIC. — M. *Stromeyer* (1) prétend qu'on peut enlever tout l'arsenic contenu dans du nitrate bismuthique cristallisé, en le pulvérisant et le lavant à plusieurs reprises avec de l'acide nitrique fort.

SELS CUIVRIQUES. — CHLORURE CUIVRIQUE ET SULFURE MERCURIQUE. — M. *Rammelsberg* (2) a décrit une combinaison qu'il a obtenue en mé-

(1) Archiv. der Pharm., XXXIX, 165.
(2) Pogg. Ann., LXI, 401.

Digitized by Google

langeant une dissolution bouillante de chlorure cuivrique avec du sulfure mercurique récemment précipité, $\dot{Hg}$; ce dernier se convertit en un corps jaune-orange qui se rassemble au fond du vase, et qui ne s'altère pas par l'ébullition de la liqueur.

D'après l'analyse, il est composé de :

Acide dithyoneux.	5,01
Soufre.	13,09
Chlore.	9,13
Cuivre.	16,02
Mercure.	57,04

M. *Rammelsberg* l'envisage comme un mélange de 2 at. de chlorure mercurique sulfobasique ($\dot{Hg}\dot{Cl} + \dot{Hg}$) avec 3 at. de sulfure cuivrique $\dot{Cu}$, un peu de soufre, et 17,81 p. 100 d'un dithyonite double, $3\dot{Hg}\,\dddot{S} + 5\dot{Cu}\dddot{S}$, qu'il connaissait pour l'avoir préparé antérieurement.

Quand on le chauffe il fond, dégage du soufre, du chlorure mercurique, et enfin du cinabre, et laisse un résidu solide. L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas, mais l'acide nitrique le dissout en mettant du soufre en liberté. La potasse le rend noir, et la liqueur renferme ensuite du chlorure et du dithyonate potassique.

La dissolution de chlorure cuivrique qui lui a donné naissance est brune, l'eau en précipite du chlorure cuivreux; elle contient en outre du chlorure mercurique, mais point d'acide sulfurique.

Sulfate cuivrique. — Dans le Rapport précédent, p. 122, j'ai mentionné quelques résultats préliminaires sur la composition de sels basiques, formés d'oxyde cuivrique et d'acide sulfurique. M. *Denham Smith* (1) a maintenant publié les détails de ses expériences sur ce sujet.

Quand on dissout 2 poids atomiques de sulfate cuivrique dans de l'eau, et qu'on fait bouillir la dissolution avec 1 p. at. d'oxyde zincique, il se forme un précipité vert, composé de $\dot{Cu}^3\,\dddot{S} + 2\dot{H}$.

On obtient la même combinaison en précipitant une partie de sulfate cuivrique par la potasse, et faisant bouillir le précipité d'oxyde cuivrique avec 1 p. de sulfate cuivrique.

Le précipité qui se forme quand on traite une dissolution de sulfate cuivrique par de la potasse caustique, ajoutée en quantité exactement nécessaire pour qu'il ne reste plus d'oxyde cuivrique dans la liqueur, est $\dot{Cu}^4\,\dddot{S} + 3\,\dot{H}$; avec le carbonate sodique, on obtient la même combinaison, quand on en ajoute de manière à ne pas précipiter complétement le sel cuivrique.

(1) Phil. Mag., XXIII, 196.

Digitized by Google

Le précipité est d'un bleu pâle, et contient 5 at. d'eau, quand on emploie une dissolution de potasse très étendue et qu'on en ajoute ce qu'il faut pour précipiter l'oxyde, et que la liqueur devienne faiblement alcaline.

Si l'on ajoute un petit excès de potasse caustique dans une dissolution de sulfate cuivrique pas trop étendue, on obtient un précipité bleu-clair, composé de $\dot{C}u^5 \dddot{S} + 6\dot{H}$, et qui perd 2 at. d'eau sur le bain de sable, en devenant vert-olive.

Le sel $\dot{C}u^8 \dddot{S}$, signalé par M. *Kane*, a échappé à M. *Smith*. Il termine son Mémoire par des objections importantes contre les opinions de M. *Graham* et de M. *Kane* sur ces combinaisons; mais je dois renvoyer à l'original pour les détails.

Carbonate cuivrique. — M. *Brunner* (1) et M. *Favre* (2) ont publié des expériences sur le carbonate cuivrique.

M. *Brunner* a trouvé que le carbonate cuivrique bleu, précipité à froid, se compose de $\dot{C}u^2 \ddot{C} + 2\dot{H}$, et que lorsqu'on le chauffe sous l'eau, sans porter à l'ébullition, il devient grenu et vert sans perdre trace d'acide carbonique. Il perd simplement un atome d'eau et devient $\dot{C}u^2 \ddot{C} + \dot{H}$. Quand on le fait bouillir dans l'eau, il perd de l'acide carbonique, et passe successivement au brun, puis au noir. Il continue à perdre de l'acide carbonique tant qu'on prolonge l'ébullition, mais le dégagement se ralentit beaucoup vers la fin. M. *Brunner* croit que le dernier produit est un mélange d'oxyde cuivrique et de $\dot{C}u^2 \ddot{C}$.

M. *Favre* a examiné les mêmes combinaisons; mais dans la rédaction de ses expériences, il a commis l'erreur de donner pour la combinaison verte deux séries d'analyses qui conduisent à la composition de la combinaison bleue de M. *Brunner*, de sorte qu'il attribue à la verte la formule $\dot{C}u^2 \ddot{C} + 2\dot{H}$, et à la bleue la formule $\dot{C}u^2 \ddot{C} + 3\dot{H}$.

Les nombres que M. *Brunner* a obtenus pour le précipité vert s'accordent entièrement avec les miens.

M. *Favre* a découvert une autre combinaison qui se forme quand on dissout du carbonate cuivrique dans du carbonate ammonique, qu'on étend le mélange avec le double de son poids d'alcool, et qu'on l'abandonne à lui-même. Au bout de douze heures l'on a de grandes aiguilles bleu foncé composées de $\dot{C}u\ddot{C} + \ddot{N}H^3$, et qui au contact de l'eau se décomposent en donnant lieu au carbonate cuivrique vert. Quand on les chauffe à 200° dans une cornue, elles donnent du carbonate ammonique, du cuivre, de l'oxyde cuivrique et un peu de nitrogène.

(1) L'Institut, n° 547, p. 214.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., x, 116.

Digitized by Google

ACÉTATE CUIVRIQUE ET CHLORURE MERCURIQUE. — M. *Wœhler* (1) a trouvé que lorsqu'on mélange des dissolutions saturées à froid de chlorure mercurique et d'acétate cuivrique, et qu'on abandonne le mélange à lui-même dans un vase ouvert, il s'y forme de petits hémisphères bleu foncé, composés d'aiguilles, et qui sont un sel double, dont M. *Hutteroth* a fait l'analyse ; la formule de ce sel est $\dot{C}u^2 \dot{\dot{A}}c + 2Hg\ddot{C}l$. Il est insoluble dans l'eau. L'eau bouillante en extrait du chlorure mercurique et un peu d'acétate cuivrique, et laisse un sel cuivrique basique.

SEL DE MERCURE. — CHLORURE MERCURIQUE. — Dans le Rapport 1843, p. 37, j'ai attiré l'attention sur quelques propriétés de l'oxyde mercurique, suivant qu'il a été préparé par voie sèche ou par voie humide, et qui semblent indiquer deux modifications isomériques, correspondantes à celles du sulfure mercurique et de l'iodure mercurique. M. *Millon* (2) a confirmé cette opinion, en trouvant que l'oxyde jaune précipité par la potasse produit un sel basique jaune par sa digestion dans une dissolution de chlorure mercurique, tandis que l'oxyde rouge donne un sel noir, ces deux sels ayant la même composition. Si dans la préparation du sel jaune on introduit dans la liqueur une quantité très minime de sel noir ou d'oxyde rouge, le tout ensemble se convertit en sel noir.

M. *Roucher* (3) a observé les mêmes chlorures basiques, et en outre, un troisième, qui est blanc et cristallin, mais dont il n'a pas déterminé la composition. L'eau le rend brun ; dans l'alcool anhydre il se colore beaucoup plus lentement.

CHLORURE MERCURIQUE ET BICHROMATE POTASSIQUE. — M. *Millon* a trouvé que lorsqu'on mélange des dissolutions chaudes, mais saturées à froid, de poids atomiques égaux de chlorure mercurique et de bichromate potassique, et qu'on laisse le mélange refroidir lentement, il dépose de beaux cristaux rouges, groupés en étoiles, et qui sont des prismes droits terminés par quatre plans. Ce sel est composé de $\dot{K}\,\dot{\dot{C}}r^2 + Hg\ddot{C}l$; il donne une poudre jaune ; le chlorure mercurique sublime quand on le chauffe. L'éther et l'alcool anhydre en extraient le chlorure mercurique, et laissent le sel potassique.

IODURE MERCURIQUE. — M. *Millon* a observé en outre que l'iode décompose le chlorure mercurique, contenu dans une dissolution, en précipitant de l'iodure mercurique et formant du chlorure iodique. Si au contraire on chauffe l'iodure mercurique dans un courant de chlore, l'iode en est chassé, et il se forme du chlorure mercurique.

M. *Selmi* (4) a fait remarquer que l'iodure mercurique se trouve tou-

(1) Correspondance privée.
(2) L'Institut, n° 564, p. 346.
(3) L'Institut, n° 564, p. 437.
(4) L'Institut, n° 534. p. 102.

Digitized by Google

jours dans la modification jaune quand il est à l'état de dissolution, ce qui explique pourquoi ces dissolutions sont jaunes. Quand on dissout l'iodure dans l'alcool, et qu'on verse cette dissolution dans l'eau froide, elle y produit un précipité jaune; si l'eau est chaude, le précipité est rouge. On obtient même quelquefois l'iodure mercurique en cristaux jaunes dans la dissolution alcoolique. La couleur des iodures mercuriques doubles est souvent jaune au moment de la cristallisation, et devient rouge plus tard. Quand on dissout l'iodure mercurique dans une dissolution de chlorure, les deux sels cristallisent ensemble; les cristaux sont jaunes le plus souvent, mais deviennent rouges à la longue, et immédiatement si on les broie.

Sels argentiques. — Cyanure argentique. — MM. *Glassford* et *Napier* (1) ont fait quelques expériences sur le cyanure argentique. Pour l'obtenir à l'état de pureté, ils recommandent de précipiter par du nitrate argentique une dissolution de cyanure argentico-potassique, parce que toutes les matières étrangères que ce sel double contient, telles que du cyanure ferroso-potassique ou des chlorures, restent dans la dissolution, si l'on a soin de ne pas le décomposer en entier.

Ce cyanure devient brun à 125°, ou quand on l'expose aux rayons solaires. L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau le décompose à l'aide de l'ébullition en produisant un dégagement d'acide cyanhydrique. L'acide nitrique ne l'attaque pas. L'acide chlorhydrique le convertit en chlorure argentique et acide cyanhydrique. Il se dissout, avec le concours de l'ébullition, dans les chlorures alcalins et dans ceux des terres alcalines. Le cyanure ferroso-potassique le dissout, et la dissolution produit par l'évaporation un ou deux sels en proportions déterminées, qu'ils n'ont pas encore examinés. Il se dissout également dans le dithyonite sodique, et produit un sel cristallisé par le refroidissement.

Ils ont observé que le sel double qu'il forme avec le cyanure potassique dépose par l'évaporation, non seulement les cristaux ordinaires en lames hexagones, mais aussi de petits prismes rhomboïdaux. Les premiers sont anhydres, $K\ddot{C}y + Ag\ddot{C}y$, et les seconds contiennent 1 at. ou 4,34 p. 100 d'eau $= K\ddot{C}y + Ag\ddot{C}y + \dot{H}$. Les cristaux se dissolvent dans 8 p. d'eau froide et dans 1 p. d'eau bouillante; ils supportent l'ébullition sans se décomposer, sont inaltérables à l'air, mais la lumière solaire les fait devenir bruns très rapidement.

La dissolution de ce sel produit :

dans le sulfate manganeux	point de précipité;
dans les sels ferreux	un précipité blanc-brunâtre;

(1) Phil. Mag., xxv, 66.

Digitized by Google

—	sels ferriques	—	jaune-brunâtre;
—	sels cobaltiques	—	rouge tirant sur le violet;
—	sels zinciques	—	blanc;
—	stanneux	—	blanc-jaunâtre;
—	sels plombiques	—	blanc;
—	sels cuivriques	—	vert clair;
dans le	chlorure mercurique	—	blanc.

Ils n'ont pas pu obtenir le sel double formé de chlorure argentique et de cyanure potassique qui a été décrit par M. *Liebig*. Le cyanure potassique dissout le cyanure ferroso-argentique, et si les proportions employées sont exactes, on obtient des cristaux séparés de cyanure argentico-potassique et de cyanure ferroso-potassique. Le cyanure potassique donne lieu à la même réaction avec le cyanure ferrico-argentique.

Carbonate argentique ammoniacal. — J'ai remarqué (1) que le carbonate argentique se dissout très facilement dans l'ammoniaque caustique, que la dissolution est incolore, et que l'alcool en précipite un sel cristallin blanc, qui est du carbonate argentique ammoniacal. Si l'on verse l'alcool de manière qu'il surnage sur la dissolution, et qu'on place cette dernière à un endroit froid, l'on voit se former lentement des lames rhomboédriques à la surface de contact des deux liquides. Pour faciliter la cristallisation, j'ai essayé de précipiter la dissolution partiellement par de l'alcool, et de la chauffer de manière à dissoudre le sel précipité. Cette opération réussit à la vérité, mais il se forme toujours en même temps une certaine quantité d'argent fulminant de Berthollet, qui est si dangereux, et se mélange avec les cristaux qui se déposent par le refroidissement. Le sel se décompose à l'air et laisse du carbonate argentique jaune. Il est très soluble dans l'eau; quand on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, il se forme à la surface une croûte cristalline; mais l'ammoniaque s'échappe du sel au moment de la cristallisation, et l'on n'obtient que du carbonate argentique sous la forme d'une croûte cristalline jaune. Il est insoluble dans l'alcool; mais l'alcool exempt d'ammoniaque en extrait l'ammoniaque et laisse le carbonate argentique.

Sel aurique. — Cyanure aureux. — MM. *Glassford* et *Napier* (2) ont étudié le cyanure aureux et le sel double qu'il forme avec le cyanure potassique; mais je passerai leurs expériences sous silence, ainsi que celles de M. *Jewreinow* (3) sur le même sujet, parce que les recherches de M. *Himly*, que nous avons mentionnées dans le Rapport 1843, p. 124, ont conduit à des résultats bien plus complets.

(1) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 203.
(2) Phil. Mag., xxv, 56.
(3) Pharm. Centr. Blatt. 1844, p. 250.

Digitized by Google

SELS PLATINIQUES. — RHODANURE PLATINICO-POTASSIQUE. — M. *Claus* (1) a préparé un sel soluble formé de rhodanure potassique et de rhodanure platinique; cette combinaison était complétement inconnue auparavant. Il l'a obtenue en dissolvant du chlorure platinico-ammonique, à l'aide de l'ébullition, dans une dissolution concentrée de rhodanure potassique. Le sel double se dépose, pendant le refroidissement, en beaux cristaux rouge-cinabre, qui sont composés de 1 at. de rhodanure potassique et de 1 at. de rhodanure platinique. Avec l'iridium il a obtenu un sel analogue, mais dont la couleur était moins riche.

Les oxydes d'iridium et de rhodium se dissolvent dans l'acide rhodanhydrique, et produisent, après l'évaporation, des masses déliquescentes qui se décomposent facilement.

SESQUI-CHLORURE IRIDIQUE. — M. *Claus* a trouvé en outre que lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux sur du chlorure iridico-potassique délayé dans 8 p. d'eau, ce sel se dissout complétement, et que si ensuite on sature l'acide libre de la dissolution encore chaude par de la potasse, il se dépose, pendant le refroidissement, des cristaux de chlorure sesqui-iridico-potassique qui ont la forme de l'augite. Ces cristaux à l'état récent sont très brillants et présentent des couleurs irisantes vertes et rouges. Ils se composent, d'après son analyse, de $3KCl + IrCl^3$; ils sont très solubles dans l'eau. Si l'on ne sature pas l'acide par la potasse, mais qu'on évapore la dissolution, elle dépose un sel brun mélangé avec un sel rouge pâle et un sel incolore (sulfite), tous cristallins, et qui n'ont pas encore été suffisamment étudiés.

CHLORURES IRIDICO- ET OSMICO-POTASSIQUES, TRAITÉS PAR L'ACIDE SULFUREUX. — La méthode de M. *Frémy* pour la séparation de l'osmium et de l'iridium, à l'état de chlorures doubles, par l'acide sulfureux, est sans contredit très avantageuse, et sépare une proportion considérable du sel osmique, qui y est souvent contenu en plus grande quantité qu'on ne pourrait le supposer, d'après la couleur du sel. Mais il ne faut point croire que cette méthode puisse être employée dans des analyses quantitatives. J'ai soumis l'un et l'autre de ces sels à l'action de l'acide sulfureux, et je me suis assuré qu'ils se décomposent l'un et l'autre de la même manière, mais pas également facilement. Le sel iridique se décompose et se dissout le premier, de sorte que si on ne le décompose pas en entier, et qu'on arrête l'opération, tandis que le résidu est encore fortement coloré en brun foncé, j'ai lieu de croire que la partie dissoute sera exempte d'osmium, ce que toutefois je n'ai pas examiné. Continue-t-on, au contraire, jusqu'à ce que le résidu ait pris une belle couleur rouge, alors le sel osmique non dissous est exempt d'iridium, mais la dissolution renferme une quantité notable de sesqui-chlorure osmique.

(1) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl, 1845, p. 2.

Digitized by Google

Lorsqu'on décompose les sels purs chacun séparément, et qu'on les soumet ensuite au même traitement, ils présentent une si grande analogie qu'on serait tenté de croire que l'on opère sur le métal. Cependant la dissolution osmique devient presque incolore quand elle contient un grand excès d'acide sulfureux, mais elle reprend la couleur brune pendant l'évaporation. Le sulfite double d'iridium, qui est incolore, cristallise facilement en formes déterminées, bien qu'il soit peu soluble. Le sel d'osmium, qui est très peu soluble, affecte plutôt la forme pulvérulente. Les sesquichlorures sont tous deux bruns, et donnent des cristaux confus et noirs par l'évaporation spontanée de dissolutions très concentrées.

L'acide sulfureux complique toutefois beaucoup la réduction de ces sels à l'état de sesquichlorures par les sulfites doubles qui se trouvent mélangés avec ces derniers. En conséquence, j'ai cherché une autre méthode, en ayant surtout en vue d'arriver à séparer le ruthénium, dont le sesquichlorure double est soluble dans l'alcool. On fait digérer le chlorure iridico-potassique dans de l'eau à 60° ou 80°, avec du chlorure mercureux, récemment précipité, qu'on ajoute par petites portions. Le sel double se dissout au fur et à mesure qu'il est décomposé, et lorsqu'on voit qu'il est complétement dissous, et qu'il ne reste qu'un peu de chlorure mercureux non dissous, on filtre. Si l'on ajoute un excès de chlorure mercureux et qu'on fait bouillir, le sel dissous se réduit à l'état de chlorure irideux, dont même il ne reste finalement que très peu, et l'on obtient un précipité pulvérulent noir d'iridium ou d'osmium combinés avec du mercure en proportion déterminée. Il s'en forme cependant toujours une petite quantité, même lorsqu'on prend des précautions pour ne pas prolonger trop l'opération. On concentre par l'évaporation, si cela est nécessaire, la dissolution brune et filtrée de sesquichlorure, puis on la verse dans de l'alcool, qui précipite le sesquichlorure double d'iridium ou d'osmium exempt de ruthénium, ou l'un et l'autre s'ils sont mélangés; l'alcool retient en dissolution le chlorure mercurique et le sesquichlorure double de ruthénium que l'on obtient après l'évaporation de la liqueur, en exposant le résidu à une chaleur rouge faible.

Quant à la couleur foncée qu'ont souvent les sels doubles du sesquichlorure iridique, et que M. *Claus* attribue à la présence du ruthénium, il paraîtrait qu'elle n'est pas toujours due à ce dernier. Quand on soumet le chlorure iridico-potassique à une ébullition prolongée dans l'eau, il se décompose; les vapeurs répandent une faible odeur de chlore, et l'on obtient une dissolution d'un brun très foncé que l'alcool précipite tantôt en brun, tantôt en bleu et tantôt en verdâtre (de brun et de bleu); ce précipité se dissout facilement dans l'eau et donne un sel brun ou bleu qui cristallise très difficilement, et qui est probablement un sel triple de chlorure sesqui-iridique et de chlorure iridique avec du chlorure potassique.

Digitized by Google

SELS URANIQUES. — M. *Péligot* (1) a poursuivi ses recherches sur les combinaisons de l'urane. Après avoir déclaré que les sulfates uraniques acides dont j'ai parlé dans le Rapport 1842, p. 69, n'existent pas, il a cependant réussi à préparer l'un d'eux, savoir $\dddot{\ddot{U}}\,\dddot{\ddot{S}}^2$, qui s'est déposé d'une eau-mère beaucoup plus acide que celle que j'avais employée. Il l'a ensuite séché sur une brique dans un exsiccateur, et l'a trouvé composé de $\dddot{\ddot{U}}\,\dddot{\ddot{S}}^2 + \dot{H}$. Quant à $\dddot{\ddot{U}}\,\dddot{\ddot{S}}^3$, il n'a pas réussi à le préparer, et croit en conséquence qu'il n'existe pas.

En saturant du bisulfate méthylique par de l'oxyde uranique et évaporant, il a obtenu un sirop qui n'a déposé des cristaux qu'au bout de plusieurs mois, étant exposé dans de l'air très sec. Ce sel double est très déliquescent. Si l'on désigne l'oxyde méthylique par $\dot{Me}$, l'on peut en exprimer la composition par la formule $\dot{Me}\,\dddot{\ddot{S}} + \dddot{\ddot{U}}\,\dddot{\ddot{S}} + \dot{H}$.

Le *tartrate uranique* s'obtient en dissolvant de l'oxyde uranique jusqu'à saturation dans de l'acide tartrique et faisant cristalliser par l'évaporation. L'on obtient un sel qui renferme des quantités d'eau différentes suivant le mode de cristallisation, par refroidissement ou par l'évaporation spontanée. Le sel anhydre est composé de $\dddot{\ddot{U}}\,\dddot{\ddot{Tr}}$. Le sel obtenu par refroidissement renferme 1 at. d'eau, et l'autre en renferme 2, dont il perd l'un à 150°, tandis que le second ne peut pas même en être chassé à 200°.

Tartrate uranico-antimonique. Quand on mélange des dissolutions froides de nitrate uranique et de tartrate antimonico-potassique, on obtient cette combinaison sous la forme d'un précipité jaune et gélatineux. Si, au contraire, on mélange des dissolutions bouillantes de 1 p. du premier sel avec 3 p. du second, la liqueur dépose, par le refroidissement, une masse formée de cristaux rayonnés, soyeux et jaunes qui se laissent très bien laver avec de l'eau froide. Ce sel est composé de $\dddot{\ddot{U}}\,\dddot{\ddot{Tr}} + \dddot{\ddot{Sb}}\,\dddot{\ddot{Tr}} + 9\,\dot{H}$, et ne contient plus que 2 at. d'eau, après avoir été séché dans le vide. A 200°, il se métamorphose et perd 4 at. d'eau, propriété qu'il partage avec les tartrates antimoniques doubles. L'analyse du sel ainsi modifié a cependant fourni $\frac{1}{3}$ fois plus d'hydrogène que le calcul n'en exige.

SELS ANTIMONIQUES. — ÉMÉTIQUE. — M. *Schweitzer* (2) a fait quelques expériences sur le tartrate antimonico-potassique, dans le but de déterminer laquelle des deux formules proposées pour exprimer la composition de cette combinaison est la plus exacte. Ces formules sont $\dot{K}\,\dddot{\ddot{Tr}} + \dddot{\ddot{Sb}}\,\dddot{\ddot{Tr}}$ et $\dddot{\ddot{K}}\,\dddot{\ddot{Tr}} + \dddot{\ddot{Sb}}\,\dddot{\ddot{Tr}}^3 + \dot{K}\,\dddot{\ddot{Sb}}$. Il a trouvé que l'ammoniaque précipite l'oxyde

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 557.
(2) Journ. für. pr. Chem., XXXIII, 470.

Digitized by Google

antimonique et donne naissance à $\dot{N}H^4\dddot{Tr} + \dot{K}\dddot{Tr}$, et que l'acide nitrique précipite $\dddot{Sb}\dddot{Tr}$ en produisant du salpêtre et $\dot{K}\dddot{Tr}^2$, qui ne forme point de combinaison antimonique. En conséquence, il donne la préférence à la première formule, qui est la plus généralement admise.

Sels de chrome. — Chlorure chromeux. — M. *Péligot* (1) a examiné le chlorure chromeux, qui a été découvert par M. *Moberg* (Rapp. 1843, p. 128). M. *Péligot* est dans l'erreur quand il dit que M. *Moberg* n'en a pas déterminé la composition; il déclare qu'il a découvert ce corps un an avant la publication du travail de M. *Moberg*, et qu'il a des témoins qui peuvent l'attester. C'est assez singulier que quelqu'un qui, à chaque petite découverte qu'il fait, y attache son nom à la prochaine séance de l'Académie des Sciences de Paris, fasse un secret pendant presque trois ans d'une découverte capitale comme celle-là.

M. *Péligot* a trouvé que, lorsqu'on prépare le chlorure chromique en faisant passer un courant de chlore sur un mélange incandescent d'oxyde chromique et de charbon, et qu'on arrête l'opération avant que l'oxyde chromique soit décomposé, on obtient dans le charbon de petits cristaux blancs de chlorure chromeux qui se dissolvent dans l'eau avec production de chaleur, et lui communiquent une couleur bleue. Il avoue cependant que la méthode de M. *Moberg*, qui consiste à réduire le chlorure chromique dans un courant d'hydrogène, est préférable à celle-là. Si l'on veut obtenir du chlorure chromeux exempt d'oxyde chromique, engendré par l'opération même, il faut que le gaz hydrogène soit non seulement sec, mais qu'il ne contienne point d'oxygène. Pour atteindre ce but, il a fait passer l'hydrogène sur du cuivre incandescent, et l'a séché ensuite sur de l'acide sulfurique concentré, puis sur du chlorure calcique.

Le chlorure qui résulte de la réduction du chloride forme une masse blanche analogue à du feutre, qui se dissout dans l'eau, et la colore en bleu. Si l'on a soin d'opérer à l'abri de l'air et d'employer de l'eau privée d'air, cette dissolution absorbe l'oxygène de l'air avec la plus grande avidité, et devient verte. Il lui a trouvé la même composition que M. *Moberg* (Rapp. 1843, p. 129) = $\dot{Cr}\,\dot{Cl}$.

Le chlorure chromeux jouit de la propriété remarquable de faire passer le chlorure chromique indifférent, qui a été conservé pendant quelques mois sous l'eau sans se dissoudre du tout, à l'état de la modification soluble; pour cela il suffit de l'arroser avec une dissolution même très diluée de chlorure chromeux, et la transformation est si rapide que le chlorure chromique se dissout subitement et avec production de chaleur. Cette conversion est due uniquement à l'influence catalytique, car la quantité

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 528.

Digitized by Google

de chlorure indifférent sur laquelle elle s'exerce est très considérable relativement à celle du chlorure chromeux. La production de chaleur est due à la combinaison rapide du chlorure chromique avec de l'eau de cristallisation. M. *Péligot* a trouvé, en effet, que la dissolution du chloride fournit, par l'évaporation dans le vide, des cristaux grenus composés de $\overline{Cr}\,\overline{Cl}^3 + 12\,\dot{H}$, qui contiennent 39 p. 100 d'eau. Par l'évaporation du chlorure chromique, préparé par le chromate plombique, l'acide chlorydrique et l'alcool, il n'a pas obtenu de cristaux, mais une masse verte, sèche, qui contenait 6 at. d'eau de cristallisation, et qui se dissolvait dans l'eau avec production de chaleur. Ces deux sels sont déliquescents. Mais revenons au chlorure chromeux.

Quand on mélange une dissolution de chlorure chromeux avec du sel ammoniac, elle s'oxyde et devient rouge (chlorure double dont il sera question plus bas).

La potasse en précipite, avec dégagement d'hydrogène, une combinaison d'oxyde chromique et d'oxyde chromeux.

Le sulfure potassique, $\dot{K}$, y produit un précipité noir de $\dot{Cr}$, qui est insoluble dans un excès du réactif. Le chromate potassique précipite un corps brun, $\ddot{Cr}$, qui se dissout dans un excès de chromate, et donne une dissolution verte. Dans une dissolution de chlorure mercurique, elle précipite du calomel, et dans du chlorure cuivrique elle précipite du chlorure cuivreux, etc., etc.

Cyanure chromeux. — J'ai trouvé que le cyanure potassique produit dans le chlorure chromeux un précipité blanc de cyanure chromeux, insoluble dans un excès du réactif.

Acétate chromeux. — M. *Péligot* a trouvé, en outre, que lorsqu'on mélange des dissolutions diluées de poids atomiques égaux de chlorure chromeux et d'acétate sodique, préalablement privés d'air, le mélange devient rouge, et ne tarde pas à déposer de petits cristaux rouges d'acétate chromeux, qu'on recueille sur un filtre, où il faut les laver dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz acide carbonique. L'eau doit être privée d'air par l'ébullition, et refroidie à + 50°. Ce qui s'oxyde pendant l'opération se dissout et est entraîné par l'eau de lavage, qui en devient verte. Ce sel est composé de $\dot{Cr}\,\dddot{Ac} + \dot{H}$.

Il est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et s'oxyde même dans l'air sec en produisant une poudre, $\dddot{Cr}\,\dddot{Ac}^2$, soluble dans l'eau.

Sulfate chromoso-potassique. — Quand on dissout du chlore chromeux dans une dissolution de sulfate potassique, qu'on ajoute de l'alcool privé d'air jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité, et qu'on ferme hermétiquement le flacon qui contient le mélange, l'on y trouve, au bout de deux ou trois semaines, de petits cristaux rhomboïdaux bleus,

Digitized by Google

composés de $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Cr}\dddot{S} + 6\dot{H}$. Ce sel devient immédiatement vert au contact de l'air.

J'ai remarqué (1) que lorsqu'on précipite des sels bleus d'oxyde chromique par un petit excès d'ammoniaque, on obtient du carbonate chromique dans la modification bleue. Si l'on dissout ce dernier dans de l'acide chlorhydrique, opération qui est lente, il en résulte une dissolution de chlorure chromique bleue. Je n'ai pas essayé de l'évaporer dans l'exsiccateur. Sous l'influence d'une douce chaleur, elle passe immédiatement au vert.

Sels doubles de chlorure chromique. — Quand on mélange une dissolution de bichromate potassique, sodique ou ammonique avec un excès d'acide chlorhydrique et un peu d'alcool, et qu'on évapore la dissolution au bain-marie à siccité, elle doit dégager en dernier lieu de l'acide chlorhydrique, et laisser un résidu salin rouge-violet, qui est composé de $\dot{R}\ddot{Cl} + \ddot{Cr}\ddot{Cl}^3$, c'est-à-dire qu'il est un sel double des deux chlorures. Il se dissout dans une petite quantité d'eau en la colorant en violet-rouge; mais cette couleur ne tarde pas à passer au vert, et pendant l'évaporation spontanée, on obtient des cristaux du chlorure alcalin, autour desquels le chlorure chromique forme ensuite un sirop vert. Le sel double ne se reforme que très imparfaitement par l'évaporation au bain-marie, à moins qu'on ne rajoute de l'acide chlorhydrique. Ces sels sont déliquescents et se décomposent à l'air.

Si, quand ils sont secs, on les traite par de l'alcool anhydre, ce dernier en extrait du chlorure vert, qu'il dissout, et la partie insoluble se réduit en une farine cristalline d'un beau rose, qu'on peut laver sur le filtre avec de l'alcool anhydre, et sécher ensuite à l'aide de la chaleur. Ces sels sont composés de $3\dot{R}\ddot{Cl} + \ddot{Cr}\ddot{Cl}^3$; ils se conservent sans altération dans des flacons secs. Exposés à l'air, ils se convertissent lentement en une masse saline, qui est le sel alcalin, pénétrée d'outre en outre par du chlorure chromique vert tombé en déliquescence. Ils se dissolvent dans l'eau, et donnent des dissolutions rouge-jaune, qui deviennent vertes dans peu d'instants.

M. *Frémy* (2) a obtenu le sel potassique rose à l'état fondu en chauffant au rouge, dans un courant de chlore, un mélange de chromate potassique neutre et de charbon; dans cette opération, il se dégage de l'oxyde carbonique et du chlorure chromique qui sublime, et le résidu fondu est le sel rose. Il ne l'a pas analysé, et prétend qu'on ne peut pas le préparer par voie humide, parce qu'il se décompose au contact de l'eau, comme nous l'avons vu plus haut.

(1) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 206.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 460.

Digitized by Google

Cyanure chromique. — On ne connaissait pas jusqu'à présent le cyanure chromique. Je l'ai préparé (1) en versant du chlorure chromique dans une dissolution de cyanure potassique exempte de fer, où il apparaît sous forme de précipité blanc-grisâtre, qui ne se dissout pas en quantité appréciable dans la liqueur incolore. Si, au contraire, l'on verse le cyanure potassique dans le chlorure chromique, le précipité se redissout longtemps en reproduisant la couleur verte. La dissolution chaude dissout une proportion de cyanure plus forte que lorsqu'elle est froide; la dissolution bleue d'alun de chrome jouit de la même propriété, et devient immédiatement verte. On peut cependant réussir, à la longue, à la précipiter entièrement. Quand le précipité est réuni en masse, il est d'un gris bleuâtre, et devient un peu plus foncé après les lavages et la dessiccation. Si l'on mélange une dissolution de cyanure potassique avec une dissolution alcoolique de chlorure chromique obtenue par la décomposition des sels doubles, il se forme un précipité violet foncé, gélatineux, de cyanure chromique qui, après avoir été lavé et séché, est noir, à cassure vitreuse, et la poudre est bleu-grisâtre, comme celui qui a été précipité dans l'eau.

Le cyanure chromique peut être chauffé au rouge à l'abri du contact de l'air, sans se décomposer. Quand on chauffe au rouge dans l'hydrogène le cyanure noir à cassure vitreuse, il conserve la même couleur et la même cassure. Il se dissout, à l'aide de l'ébullition, dans l'acide chlorhydrique, et donne une dissolution verte dans laquelle l'ammoniaque produit un précipité gris-bleuâtre. A l'état humide, il se dissout facilement dans les acides, même dans l'acide acétique, et donne des dissolutions vertes. La potasse caustique, avec le concours de la chaleur, le convertit en hydrate chromique; la dissolution prend une teinte jaunâtre, en vertu du cyanure dissous sous forme de sel double.

Cyanure chromico-potassique. — Quand on fait digérer pendant longtemps en vase clos du cyanure chromique encore humide dans une dissolution concentrée de cyanure potassique, il se dissout peu à peu en communiquant une couleur jaune à la liqueur; l'alcool y produit alors un précipité jaune, d'un sel double, qu'on redissout dans une petite quantité d'eau, d'où il cristallise par l'évaporation spontanée. Il est très soluble dans l'eau; quand on le fait digérer avec de l'ammoniaque, il dégage du cyanure ammonique, et précipite du cyanure chromique. Le cyanure ferroso-chromique ne peut pas s'obtenir directement, car le cyanure ferroso-potassique ne précipite ni les sels chromiques bleus ni les verts, et pas mieux à chaud qu'à froid. Mais si l'on ajoute ensuite du sel ammoniac et qu'on évapore, le mélange dégage du cyanure ammonique et précipite une gelée vert foncé, qui est le cyanure ferroso-chromique; quand elle

(1) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 217.

Digitized by Google

a été lavée et séchée, elle est noire, mais elle donne une poudre vert foncé.

Cette combinaison produit, avec le cyanure ferroso-potassique, un sel triple jaune, qu'on obtient en mélangeant la dissolution du chlorure avec moins de cyanure ferroso-potassique qu'il ne faut pour décomposer le chlorure, puis précipitant par l'alcool. Le précipité est jaune foncé ; mais si l'on opère sur des dissolutions chaudes et qu'on n'ajoute de l'alcool que jusqu'à ce que le précipité ne disparaisse plus, on obtient, par le refroidissement, des cristaux jaunes, qu'on lave ensuite avec de l'alcool. Ce sel contient de l'eau, qu'il perd par l'efflorescence, en devenant plus pâle.

L'eau le décompose ; elle enlève du cyanure ferroso-potassique, un peu de la combinaison double, et laisse un autre sel triple, jaune et pulvérulent, qui renferme moins de cyanure ferroso-potassique.

ALUN DE CHROME. — M. *Krüger* (1) a montré que lorsqu'on fait bouillir l'alun de chrome avec très peu d'eau, il devient vert, et que, si on le mélange ensuite avec de l'alcool, ce dernier en extrait de l'acide sulfurique, et précipite une liqueur sirupeuse épaisse, qui est formée de $\dot{K}\dddot{S} + \dot{Gr}\dddot{S}^2$. Si l'on dissout cette combinaison dans l'eau et qu'on l'abandonne à elle-même, elle ne reprend plus l'état de la modification bleue cristallisable de l'alun de chrome, à moins qu'on n'ajoute la quantité d'acide sulfurique qui manque.

D'après M. *Leykauff* (2), on peut employer la combinaison précipitée par l'alcool pour faire de l'encre verte ; il suffit, pour cela, de la dissoudre dans la quantité d'eau convenable, et d'ajouter de la gomme.

ANALYSES CHIMIQUES. DÉCOUVRIR LA PRÉSENCE DU SOUFRE, ET LE DÉTERMINER QUANTITATIVEMENT. — M. *Kemp* (3) a indiqué la méthode suivante pour découvrir la présence du soufre dans une substance minérale, et pour le déterminer quantitativement.

On réduit la substance ou le sulfure métallique en poudre fine ; on le mélange avec 3 p. de chlorate potassique ; on introduit le mélange dans un tube semblable à ceux qu'on emploie pour les analyses organiques, et on le chauffe peu à peu d'un bout à l'autre, comme on le fait pour une analyse organique, jusqu'à ce que l'oxydation soit complète. On dissout ensuite la masse saline pour l'enlever du tube ; on décante la dissolution claire, et l'on traite le résidu insoluble par l'eau régale pour le dissoudre, et en séparer l'acide silicique. On mélange après cela les deux dissolutions, et l'on précipite le soufre par le chlorure barytique. Cette opération est à la fois rapide est sûre ; il semble cependant que le succès de l'opération

(1) Pogg. Ann., LXI, 218.
(2) Pharm. Centr. Blatt. 1844, p. 927.
(3) Chem. Gazette, n° 37, p. 214.

Digitized by Google

serait encore plus assuré si l'on mélangeait la substance sulfurée avec une quantité convenable de carbonate potassique pour fixer l'acide libre et prévenir la formation d'un sel basique avec l'oxyde métallique.

Il prétend que cette méthode est aussi applicable à la détermination du soufre et du phosphore dans des matières organiques, telles que l'albumine, par exemple.

DÉCOUVRIR LE CHLORURE LITHIQUE DANS DU CHLORURE SODIQUE. — M. *Stein* (1) a trouvé qu'on peut facilement découvrir la présence d'une petite quantité de chlorure lithique dans du chlorure sodique, en fondant le mélange au chalumeau dans une boucle faite au bout d'un fil de platine, plongeant ensuite le mélange en fusion dans du suif, et allumant ce dernier après avoir retiré le fil. Si le lithium n'est pas en trop faible quantité, l'on aperçoit au bord de la flamme le scintillement rougeâtre qui distingue le lithium ; mais il devient mieux appréciable, précisément au moment où la flamme va s'éteindre. Ce scintillement est très beau avec 1 p. 100 de lithium, et est encore visible avec 0,1 p. 100.

DÉTERMINER LE BISMUTH QUANTITATIVEMENT. — On sait que le carbonate ammonique précipite le bismuth de sa dissolution dans l'acide nitrique ; mais M. *Arppe* (2) a montré que, lorsque la dissolution renferme de l'acide chlorhydrique, l'oxyde bismuthique se précipite sous forme de chlorure bismuthique basique, mélangé avec du carbonate bismuthique ; et ce sel basique ne se décompose plus ensuite dans un excès du réactif. Quand après cela on calcine le précipité avant de le peser, il dégage des fumées de chlorure bismuthique neutre, ou bien l'on obtient un sel surbasique, en vertu de l'oxyde bismuthique mis en liberté ; de sorte que, dans les deux cas, il en résulte un poids inexact. Il n'a pas essayé, à ce qu'il paraît, de verser la dissolution bismuthique dans celle du carbonate ammonique, bien qu'on ait toute raison de croire que, dans ce cas, il ne se formerait pas de sel basique. Au lieu de cela, il précipite le bismuth, d'une dissolution qui contient du chlore, par de l'hydrogène sulfuré ; lave le précipité avec de l'eau, tenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré ; le redissout dans de l'acide nitrique pur, et précipite cette dissolution par le carbonate ammonique.

L'ACIDE SULFUREUX NE PEUT PAS SERVIR COMME MOYEN DE SÉPARATION DANS DES ANALYSES CHIMIQUES. — Il y a quelques années que M. *Berthier* proposa l'acide sulfureux pour séparer différentes matières ; en effet, l'acide sulfureux produit des sels solubles avec un grand nombre d'oxydes : les uns se précipitent par l'ébullition, et d'autres restent en dissolution. Ainsi, par exemple, le mélange d'hydrate aluminique et d'hydrate glu-

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXI, 362.
(2) De Iodeto Bismutico, Spec. Acad. Helsingforssiæ, 5 juin 1845.

Digitized by Google

cique se dissout dans l'acide sulfureux, et, lorsqu'on fait bouillir la dissolution, l'alumine se précipite, mais la glucine ne se précipite pas. M. *Bottinger* (1) a fait une remarque d'un grand mérite en soumettant cette méthode analytique à un examen sérieux ; il a montré que les expériences de M. *Berthier* sont exactes à l'égard d'oxydes purs non mélangés, et qu'on traite chacun séparément, mais qu'elles ne sont nullement applicables à l'analyse chimique : car 1° l'on obtient des précipités qui sont des mélanges, au moins dans tous les cas que l'on a soumis à l'expérience; et 2° ces précipités s'oxydent pendant le lavage aux dépens de l'air, et il se forme du sulfate soluble qui est entraîné par l'eau de lavage.

Le cyanure potassique comme réactif pour séparer le nickel et le cobalt. — Dans le Rapport de 1843, pag. 99, j'ai manifesté quelques doutes sur la méthode indiquée par M. *Liebig* pour séparer le cobalt et le nickel, au moyen d'un mélange de cyanate et de cyanure potassique qui, selon lui, devait être préférée à l'ancienne, qui consiste à dissoudre dans l'ammoniaque et à précipiter par la potasse, parce qu'elle est plus simple, et qu'elle conduit à un résultat plus sûr. Les doutes que j'avais alors, et que j'ai encore aujourd'hui, ont déplu à M. *Liebig* (2), qui prétend que j'ai reproduit sa méthode d'une manière inexacte, bien que je ne sois entré dans aucun détail, et que je me sois borné à indiquer les points douteux, qui m'ont engagé à n'en pas rendre compte. Pour prouver la validité de sa méthode, il en fait un éloge pompeux, et dit entre autres qu'elle est la plus grande découverte dont se soit enrichie l'analyse minérale pendant ces dernières années. Ces mots ne constituent cependant point une preuve incontestable.

Méthode de M. Doebereiner pour l'analyse des minerais de platine. — Dans un des Rapports précédents, j'ai mentionné la méthode indiquée par M. *Dœbereiner* pour analyser les minerais de platine, et qui consiste à précipiter par du lait de chaux tous les métaux étrangers contenus dans la dissolution du minerai. Cette méthode repose sur la remarque de *sir John Herschell*, que l'hydrate calcique ne précipite pas les dissolutions platiniques dans l'obscurité, mais seulement quand on les expose aux rayons solaires. M. *Claus* (3) a soumis cette méthode analytique à un nouvel examen, et a trouvé qu'elle ne peut pas être employée dans des analyses exactes, bien que l'observation de M. *Herschell* soit fondée. L'oxyde platinique se précipite avec les autres métaux présents dans la dissolution, et particulièrement avec l'oxyde ferrique. Je n'entrerai pas dans les détails de ses expériences sur ces différents métaux, pour ne pas

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 397.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., L, 294.
(3) Journ. für pr. Chem., XXXII, 483.

Digitized by Google

m'étendre trop, et me bornerai à signaler que cette méthode n'est pas applicable.

Analyses médico-légales. — M. *Frésenius* (1) a publié un article assez intéressant sur les devoirs du chimiste dans des recherches médico-légales, et sur ce que les tribunaux peuvent exiger de lui; je le recommande aux chimistes qui peuvent être dans le cas de faire des travaux de ce genre.

Essai de l'arsenic de MM. Frésenius et v. Babo. — MM. *Frésenius* et *v. Babo* (2) ont fait une critique détaillée et approfondie des méthodes employées jusqu'à ce jour pour découvrir l'arsenic dans des cas de médecine légale, et en ont fait ressortir les défectuosités ou le mérite. Ils ont terminé cette notice par la description d'une méthode de leur invention, et qui paraît surpasser toutes les autres en exactitude; elle consiste à extraire l'arsenic des matières organiques par l'acide chlorhydrique, à le convertir en acide arsénique, au moyen d'une dissolution de chlorate potassique; à précipiter ensuite le sulfide arsénieux, et à réduire ce dernier par du carbonate sodique et du cyanure potassique dans un courant d'acide carbonique sec.

Voici maintenant les détails. On sépare au commencement un tiers de la matière à examiner, pour y recourir plus tard si le premier essai ne réussit pas. On mélange les deux autres tiers avec une quantité d'acide chlorhydrique égale à peu près au poids de la matière sèche à examiner; puis on ajoute de l'eau, de manière à avoir une bouillie claire. Il n'est pas nécessaire de dire qu'on s'assure préalablement que l'acide chlorhydrique qu'on emploie est exempt d'arsenic. On chauffe le mélange au bain-marie dans une capsule de porcelaine, et quand il est chaud, on ajoute de cinq en cinq minutes 1/2 drachme de chlorate potassique, réduit en poudre fine, jusqu'à ce que la masse devienne jaune claire et très fluide. On ajoute alors à la fois 2 drachmes de chlorate potassique (je fais observer que le Mémoire ne donne aucune proportion entre le poids de la masse primitive et le poids du chlorate potassique). Après le refroidissement, on jette le tout sur une batiste; l'on fait bouillir le résidu insoluble avec de l'eau tant que l'eau en devient acide; puis on évapore l'eau de lavage et la dissolution jusqu'à ce qu'il reste environ 1 livre de liqueur, qu'on mélange avec la quantité convenable d'eau saturée d'acide sulfureux, pour que la liqueur en acquière l'odeur, et enfin on la chauffe pendant une heure, de manière à en chasser tout l'acide sulfureux.

La dissolution acide qu'on obtient ainsi est ordinairement foncée; on la sature d'hydrogène sulfuré, et on l'expose pendant douze heures à 30°, jusqu'à ce que l'odeur de l'hydrogène sulfuré ait disparu. On recueille le

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 275.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 287.

Digitized by Google

précipité sur un filtre, on le sèche au bain-marie, puis on l'humecte de part en part avec de l'acide nitrique fumant qu'on ajoute goutte à goutte, et l'on chasse ensuite l'acide nitrique au bain-marie. Ce qui reste après cette opération doit encore être humecté avec de l'acide sulfurique concentré, le mélange chauffé pendant trois heures au bain-marie, et ensuite à 150° au bain d'huile, de manière à carboniser la masse et la rendre cassante. On traite ensuite ce résidu au bain-marie, par 10 à 20 p. d'eau, on filtre, on lave la partie insoluble jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus d'acide libre, puis on ajoute l'eau de lavage à la dissolution, l'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, on recueille le précipité sur un filtre, on l'enlève de ce dernier en le dissolvant dans l'ammoniaque caustique, on évapore au bain-marie, on sèche le résidu à 100°, et on le pèse avec le vase qui le contient. Une partie de ce résidu est mise à part pour réserve, puis on pèse le vase pour avoir le poids du sulfide arsénique. L'on s'était procuré préalablement un mélange de 3 p. de carbonate sodique anhydre et de 1 p. de cyanure potassique, préparé par la méthode de M. *Liebig* (Rapport 1843, p. 97), on prend 12 p. de ce mélange pour une partie du sulfide arsénique, et on broie le tout dans un mortier sec et poli; un mortier d'agate vaut le mieux. La réduction se fait dans un tube à baromètre qu'on étire à l'un des bouts en tube mince; l'autre extrémité reste ouverte. On prend une bande de papier fort à laquelle on donne la forme d'un demi-cylindre, qui peut entrer exactement dans l'extrémité large, on y étend le mélange, on l'introduit dans le tube, qu'on retourne ensuite de manière que le mélange tombe sur le verre libre; puis on retire le papier, et l'on fixe cette extrémité du tube à un appareil qui dégage de l'acide carbonique séché sur de l'acide sulfurique, et dont il se dégage à peu près une bulle par seconde; le dégagement de gaz ne doit pas être plus rapide. Dès que l'acide carbonique ne contient plus d'air, on chauffe le mélange à l'aide d'une lampe à esprit de vin, à partir de l'extrémité large, et l'on se rapproche graduellement de l'extrémité étirée, en chassant les vapeurs d'arsenic dans cette direction; finalement, on les fait entrer dans le tube étiré, où elles se condensent contre le verre en formant une surface miroitante.

S'il y a d'autres métaux mélangés avec l'arsenic, on retrouve le plomb dans le charbon après le traitement par l'acide sulfurique, le mercure et le cuivre dans le résidu qui est resté, après avoir traité le sulfide arsénique par l'ammoniaque, et l'étain ou l'antimoine dans la masse après la sublimation de l'arsenic.

Découvrir le phosphore dans des empoisonnements. — Dans les empoisonnements par le phosphore, il est très important de séparer le phosphore à l'état isolé, et non sous forme d'acide phosphorique; car ce dernier n'étant pas malfaisant, ne pourrait pas fournir une preuve suffi-

Digitized by Google

sante d'empoisonnement. Dans un cas d'empoisonnement qu'on supposait être dû à du phosphore mélangé aux derniers aliments que le défunt avait pris, M. *Runkel* (1) a retiré du phosphore inflammable, et reconnaissable à la flamme et à la vapeur caractéristiques, en agitant les aliments avec du sulfide carbonique, qui dissout le phosphore, puis séparant le sulfide carbonique par la distillation à une douce chaleur ; le résidu avait les propriétés que nous venons de mentionner.

Découvrir le chlorure mercurique. — Les empoisonnements par le chlorure mercurique présentent une difficulté qui est due à ce que ce poison, à l'état solide, se combine avec la fibrine, l'albumine et les éléments solides des corps, et est insoluble sous cette forme. M. *Clamor-Marquart* (2) a eu l'occasion de faire des recherches sur un mort récent qui, d'après ses propres aveux, avait pris une once de sublimé corrosif. Il ne se trouvait plus trace de sublimé dans les liquides de l'estomac ; mais au moyen de l'acide chlorhydrique et de l'hypochlorite calcique, on a pu extraire quelques traces de mercure des muqueuses insolubles dans l'eau. En hachant les membranes de l'estomac, et les soumettant au même traitement, on a obtenu une dissolution claire dans laquelle l'hydrogène sulfuré a produit un précipité abondant de sulfure mercurique, au moyen duquel on a pu s'assurer de la présence du mercure par toutes ses réactions caractéristiques.

Cette opération ne peut jamais conduire à un résultat bien sûr ; car il n'est pas question de trouver du mercure, mais du chlorure mercurique ; car la muqueuse de l'estomac peut contenir du chlorure mercureux, dont la présence peut être due à une cause tout-à-fait innocente et n'avoir eu aucune part à la mort de l'individu.

Dans le cas qui nous occupe, et en supposant que le défunt n'ait pas fait l'aveu de s'être empoisonné par le sublimé, il est d'une haute importance d'extraire le mercure des membranes de l'estomac après les avoir bien lavées ; car le sublimé se combine avec elles, tandis que le calomel n'entre pas en combinaison avec ces membranes.

Il faut par conséquent, pour lever tous les doutes dans des recherches médico-légales de cette nature, chercher une méthode à l'aide de laquelle on puisse extraire le sublimé de la combinaison animale au moyen de l'éther, ou du chlorure ou iodure potassique concentré, ou d'autres corps qui ont peut-être assez d'affinité pour le séparer de toutes pièces, car de cette manière, il sera bien évident que le mercure se trouvait à l'état de chlorure mercurique, et non à celui de chlorure mercureux.

Pour reconnaître la présence du mercure à l'état de dissolution, tel

(1) Buchner's Rep., xxxv, 114.
(2) Jahrb. für pr. Pharm., viii, 1.

Digitized by Google

qu'il résulte de l'opération précédente, M. *Frampton* (1) recommande de faire digérer la dissolution avec de la poudre d'argent, préparée par la réduction du chlorure argentique par le zinc, ou bien, comme nous l'avons vu plus haut, pag. 105, par une lessive de potasse et le sucre. Il se forme du chlorure argentique et de l'amalgame d'argent, dont on peut séparer le mercure, et l'obtenir à l'état métallique en le chauffant dans un tube coudé et fermé à un bout.

APPAREILS. — APPAREIL LAVEUR DANS UNE ATMOSPHÈRE D'HYDROGÈNE OU D'ACIDE CARBONIQUE. — M. *Beetz* (2) a décrit un appareil pour laver des substances dans le gaz hydrogène. Il répond parfaitement au but qu'on se propose, mais on n'en saisirait pas la construction sans une figure. Il présente, du reste, l'inconvénient de ne préserver du contact de l'air que la substance contenue dans le filtre et non la liqueur filtrée, inconvénient qui cependant n'en était pas un pour le but qu'il avait en vue.

L'appareil que je vais décrire peut être compris sans figure, et sert dans tous les cas où l'on veut laver une substance dans un autre gaz que l'air atmosphérique. L'on se procure une cloche de 16 pouces de hauteur au moins, qui est usée à l'émeri, et qui s'applique hermétiquement sur une glace dépolie et noyée dans une planchette, pourvue à la partie inférieure de deux traverses qui l'empêchent de se déjeter. La cloche doit être munie de trois tubulures, dont celle du milieu doit être plus large. Il est plus commode que la partie supérieure de la cloche soit aussi peu bombée que possible. Dans la tubulure du milieu on introduit un entonnoir à robinet, semblable à celui qui a été décrit dans la 4me édition allemande de mon *Traité de chimie*, X, 270, dont le tube doit pénétrer de 1 1/2 à 2 pouces dans la cloche, et dont le robinet est percé d'un trou assez grand pour ne pas être obstrué par un précipité. Quand il s'agit de filtrer dans du gaz hydrogène, on place sous la cloche un support à filtrer avec entonnoir et filtre, et dessous un vase convenable pour recevoir la liqueur filtrée. On place l'entonnoir de manière que l'extrémité du tube de l'entonnoir arrive au moins à 1 ligne au-dessous du bord du filtre, puis on enduit le bord de la cloche de cérat, et on l'applique sur la glace dépolie. L'une des tubulures donne passage à un tube par lequel on fait entrer de l'hydrogène dans la cloche, et l'autre tubulure est également munie d'un bouchon et d'un tube qui conduit le gaz dans de l'eau. Avant de commencer à filtrer, on a soin de chasser entièrement l'air atmosphérique, jusqu'à ce qu'il soit remplacé par du gaz hydrogène pur.

On peut aussi, au lieu d'une cloche à trois tubulures, en employer une qui n'ait que la tubulure du milieu ; mais alors il faut percer deux trous

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXIII, 234.
(2) Pogg. Ann., LXI, 473.

Digitized by Google

dans la glace dépolie, et y luter deux tubes, dont l'un amène le gaz, et dont l'autre l'éconduit. Cette disposition présente même l'avantage sur la précédente de faciliter l'évacuation de l'air qui, étant plus lourd, se rend dans la partie inférieure, tandis que l'hydrogène occupe la partie supérieure.

Quand la cloche est pleine d'hydrogène, on enlève le bouchon supérieur de l'entonnoir à robinet, et on remplit l'entonnoir de la liqueur à filtrer. S'il n'y a pas assez de liqueur pour cela, on achève de remplir avec de l'eau bouillie, et l'on remet le bouchon. On ouvre alors le robinet en ayant soin que le liquide ne se précipite pas trop rapidement dans le filtre, et ce dernier se remplit jusqu'au niveau du tube de l'entonnoir à robinet. Pendant ce temps, le liquide qui s'écoule de l'entonnoir à robinet est remplacé par de l'hydrogène de la cloche, et cela continue ensuite pendant tout le temps de la filtration. Quand l'entonnoir à robinet est vide, on le remplit de nouveau si l'on a encore de la liqueur à filtrer, et l'on recommence l'opération, comme plus haut, en faisant passer pendant tout le temps un courant faible d'hydrogène; mais l'on peut aussi l'arrêter sans inconvénient.

Cet appareil répond parfaitement au but qu'on se propose; il n'est pas nécessaire qu'il soit toujours d'une dimension aussi considérable: cependant il faut que le tube de l'entonnoir à robinet soit d'un verre assez épais pour que l'ouverture du tube et le trou du robinet soient suffisamment larges, pour que le liquide et le gaz s'échangent librement, et que le précipité n'obstrue pas le robinet.

Chalumeau a gaz oxyde carbonique. — M. *Reich* (1) a proposé d'employer, au lieu de gaz détonant comprimé, pour alimenter le chalumeau à gaz, un mélange de 2 p. d'oxyde carbonique et de 1 p. de gaz oxygène, au moyen duquel on peut produire à peu près la même chaleur qu'avec le mélange détonant, et qui présente bien moins de danger d'explosion. Pour éviter l'inflammation du mélange dans l'appareil, il suffit de conduire le gaz du robinet au chalumeau par un tube de verre. Il faut placer une lampe à esprit de vin allumée devant l'ouverture du chalumeau, parce que le gaz s'éteint facilement sans cela, et avoir la précaution d'enlever la flamme avant de fermer le robinet. Avec cet appareil, il a fondu de l'acide silicique, et l'a réduit à l'état de verre, et a obtenu 1 1/2 gram. de platine sous forme de boule.

On comprend que cet instrument n'offrirait pas le moindre danger, si l'on interposait quelques doubles d'un tissu métallique fin dans le parcours du gaz.

Pince a creuset. — M. *Schubert* (2) a décrit une pince à creuset qui

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 477.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 253.

Digitized by Google

paraît assez commode, mais dont la description serait même difficile à comprendre avec une figure. Je me sers, pour placer les creusets de platine sur la lampe et les en ôter, d'une pince que je peux le mieux comparer à de longs ciseaux à papier, dont l'extrémité des branches est forgée en forme de C, et à l'aide de laquelle on peut saisir facilement les plus petits et les plus grands creusets de platine qu'on emploie ordinairement dans les laboratoires.

Digitized by Google

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Traités de minéralogie. — Les progrès que la minéralogie a faits dans ces dernières années n'ont pas été réunis dans un ouvrage d'origine européenne ; les États-Unis de l'Amérique septentrionale ont fourni, au contraire, pendant l'année qui vient de s'écouler, deux traités de minéralogie : l'un d'eux est la seconde édition du *System of mineralogy* de *J. Dana*, qui comprend toutes les découvertes qui ont été publiées sur la minéralogie, ainsi qu'un exposé général des progrès de la science, le tout orné de fort belles planches et de figures géométriques des cristaux ; l'autre ouvrage, intitulé *Elementary treatise on mineralogy* de *Phillips*, est une cinquième édition, considérablement augmentée par l'éditeur, M. *Francis Alger*, qui l'a aussi enrichie de tous les progrès de la science, de dessins et de figures géométriques des cristaux. Ces ouvrages sont venus combler une véritable lacune dans la littérature de la minéralogie.

M. *Rammelsberg* a publié un cahier supplémentaire de son excellent Dictionnaire de chimie minéralogique : *Handwœrterbuch des chemischen Theils der Mineralogie*, et a l'intention d'en faire paraître plusieurs autres successivement.

Pseudomorphoses. — M. *Haidinger* (1) a traité d'une manière toute scientifique les métamorphoses connues des minéraux. Ce sujet est à la fois intéressant et important, et mérite bien d'être pris en considération d'une manière aussi approfondie que cela a eu lieu dans ce Mémoire ; mais la nature du sujet ne comporte pas un extrait trop abrégé, de sorte que je suis obligé de renvoyer pour les détails au Mémoire original.

Minéraux nouveaux. Polycrase. — M. *Scheerer* (2) a trouvé deux

(1) Pogg. Ann., lxii, 161, 306.
(2) Pogg. Ann., lxii, 429.

Digitized by Google

minéraux nouveaux, qu'il a appelés *polycrase* et *melacon*, dans les filons de granit à Hitterœ en Norvége, localité très remarquable par le grand nombre de minéraux très rares qu'on y trouve, tels que la gadolinite, l'orthite, l'yttria phosphatée, et plusieurs autres.

Polycrase (de πολυς et χρασις, formé de plusieurs). Ce minéral se trouve en longs cristaux aplatis, appartenant au système rhomboédrique, et qui peuvent avoir une longueur de 1/2 pouce à 1 1/2 pouce; ils sont noirs, très brillants, brunâtres, en lames très minces, sans clivages, à cassure conchoïde, moins durs que le feldspath, donnent une poudre brune, et ont une pesanteur spécifique de 5,10. Quand on les chauffe rapidement, ils décrépitent; à la chaleur rouge naissant, ils entrent en vive ignition, et deviennent bruns, comme la poudre du minéral. Ils ne fondent pas au chalumeau; avec les flux, ils donnent un verre qui est jaune dans la flamme d'oxydation, et qui devient brun dans la flamme intérieure; avec la soude sur une feuille de platine, ils produisent une faible réaction de manganèse. L'acide chlorhydrique les décompose et les dissout difficilement, mais l'acide sulfurique chaud les décompose complétement.

Ce minéral ressemble au polymignite et par la composition et par l'aspect extérieur; il contient cependant des éléments que celui-ci ne renferme pas, tels que l'acide tantalique (acide niobique), l'oxyde uraneux, et un peu de chaux et d'oxyde manganeux. L'on n'a pas essayé d'en faire l'analyse quantitative, parce qu'on ne connaît pas encore des procédés assez sûrs pour séparer quantitativement les éléments qui le composent.

MALACON. — Le *malacon* (de μαλακος, tendre) se trouve tantôt en cristaux isolés appartenant au système cubique, tantôt en groupes de cristaux brun foncé à l'extérieur et blanc-bleuâtre à l'intérieur; ils ont un éclat vitreux faible, présentent des traces de clivage et ont la dureté du feldspath.

La pesanteur spécifique est 3,90. Quand on le chauffe, il perd de l'eau, et à la chaleur rouge il produit un phénomène lumineux; il faut cependant un œil exercé pour l'apercevoir. Après cela, il est jaunâtre et a une pesanteur spécifique de 4,22; la perte d'eau est la principale cause de cette augmentation. Il ne fond pas dans la flamme du chalumeau et ne se dissout pas dans les flux quand il est en morceaux; mais, en poudre fine, il s'y dissout et laisse un squelette de silice; la perle a la couleur du fer, mais faible. La poudre n'est pas attaquée par l'acide chlorydrique, mais elle se dissout complétement dans l'acide sulfurique, et plus rapidement dans l'acide fluorhydrique. Quand la poudre a été calcinée, elle est insoluble dans tous ces acides, et doit être alors attaquée par le carbonate sodique, propriété que le malacon partage avec le zircon.

D'après l'analyse, il se compose de:

Digitized by Google

Acide silicique.	31,31
Zircone.	63,40
Oxyde ferrique.	0,41
Yttria.	0,34
Chaux.	0,39
Magnésie.	0,11
Eau..	3,03

Ce résultat correspond à la formule $2\,\dddot{Z}r\,\dddot{S}i + \dot{H}$. Il est probable qu'une grande partie de la zircone est de la norine, dont le poids atomique n'est pas le même que celui de la zircone : cependant il ne s'en écarte pas de manière à produire une grande différence. Le calcul conduit à la composition suivante :

		At.
Acide silicique.	32,43	2
Zircone.	64,06	2
Eau.	3,51	1

Le malacon est, par conséquent, une zircone hydratée dans la modification α ; par la calcination, il passe à la modification β, et devient une circone véritable.

Keilhauite ou Yttrotitanite. — M. *Axel Erdmann* (1) et M. *Th. Scheerer* (2) ont décrit un minéral trouvé en 1841 par M. *Weibye*, dans une carrière de feldspath, dans l'île de Buoen, à 1 1/2 mille au nord-est d'Arendal en Norvége. Le premier l'a appelé *keilhauite* en l'honneur de M. le professeur Keilhau, et le second *yttro-titanite*, en ayant égard aux éléments qui le composent. Ce minéral est compacte, mais il présente un clivage distinct et deux autres peu distincts ; il est noir-brun ; sa poudre est brun-gris ; en paillettes minces, il laisse passer une lumière faible d'un brun rouge. La surface du clivage distinct a l'éclat vitreux ; la cassure est, du reste, conchoïde et a un éclat résineux ; il est moins dur que le quartz et plus dur que le feldspath ; pes. sp.=3,69. Il n'éprouve aucun changement à la chaleur rouge ; cependant de petites paillettes fortement calcinées deviennent jaune-verdâtre pâle et donnent une poudre jaune-brunâtre.

Au chalumeau il fond facilement avec ébullition et se réduit en scorie noire. Le borax le dissout et prend la couleur du fer ; à un feu de réduction très intense, il devient rouge-sang ; il se dissout dans le sel de phosphore, lui communique la couleur du fer et laisse un squelette de silice ; la perle devient violette au feu de réduction. Avec la soude, il donne la

(1) Kongl. Vet. Akad. Handl. för 1844.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 459.

Digitized by Google

réaction du manganèse. L'acide chlorhydrique le dissout complétement quand il a été réduit en poudre fine.

D'après l'analyse de M. *Erdmann*, il contient :

	1.	Oxygène.	2.	Oxygène.
Acide silicique . .	30,00	15,585	24,45	15,298
Chaux.	18,92	5,374	18,68	5,307
Oxyde ferrique . .	6,35	4,951	6,48	4,958
Alumine.	6,09		5,90	
Oxyde manganique.	0,67		0,86	
Oxyde cérique. . .	0,32	»	0,63	»
Acide titanique. .	29,01	11,517	28,14	11,158
Yttria.	9,62	1,915	9,74	1,939

M. *Erdmann* a déduit de ces résultats la formule :

$$3\dot{Ca}^3\dddot{Si}^2 + \dddot{\cancel{R}}\,\dddot{Si} + \dddot{Y}\,\dddot{Ti}^3 \quad \text{ou bien} \quad 3(CS^2 + \overset{A}{\underset{Mn}{F}}\,S) + YTi^6$$

tout en faisant observer qu'elle ne s'accorde pas rigoureusement avec le résultat analytique.

Ibérite. — M. *Sandoval* a envoyé au musée minéralogique de Stockholm un minéral qui se trouve à Montoval, près de Tolède, et qui paraît être nouveau. M. *Norlin* (1) l'a analysé et l'a appelé *ibérite*. Il se présente en grands cristaux qui appartiennent au système hexagonal et qui ont 4 plans de clivages ; l'un est parallèle à la base du prisme, et les trois autres sont parallèles à trois côtés du prisme hexagonal. Il est vert-grisâtre clair, la raie est blanc-verdâtre, l'éclat vitreux et nacré ; il est opaque et plus dur que le gypse, mais moins dur que la chaux carbonatée ; pes. sp. 2,89.

Chauffé dans le tube, il donne de l'eau ; au chalumeau, il fond et se réduit en une perle foncée. Avec la soude, il produit une perle opaque ; sur la feuille de platine, il donne une réaction faible de manganèse. Il se dissout très facilement dans le borax, et lui communique la couleur du fer. La poudre, humectée par une dissolution de cobalt et chauffée fortement, devient bleu foncé.

Il est composé de :

(1) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 219.

Digitized by Google

			Rapports de l'oxygène.	
Acide silicique. . . .	40,901		21,254	4
Alumine.	30,741		14,357	3
Oxyde ferreux.	15,467	3,437	4,946	1
Potasse.	4,571	0,775		
Soude.	0,043	0,011		
Oxyde manganeux. . .	1,327	0,298		
Chaux.	0,397	0,113		
Magnésie.	0,806	0,312		
Eau.	5,567		4,946	1
	99,820			

La formule minéralogique est par conséquent $fS+3AS+Aq$, dans laquelle il faut supposer que le tiers de l'oxyde ferreux est remplacé par de l'oxyde manganeux, de la chaux, de la magnésie, de la potasse et de la soude.

CALIPHITE. — M. *Ivanoff* (1) a décrit un minéral de la Hongrie (sans préciser la localité) qui forme une masse brune, fibreuse, opaque, cassante et si tendre qu'on peut la rayer avec l'ongle; elle donne une poudre brun-rouge; l'éclat est vitreux, la pes. sp.=2,8. Elle se laisse partager facilement parallèlement aux fibres. Au chalumeau, elle fond facilement sur le charbon, et se réduit en boule brune. Avec les flux, elle donne la couleur du fer et devient verte avec la soude sur la feuille de platine. Chauffée dans le tube, elle dégage beaucoup d'eau.

M. *Ivanoff* représente la composition de ce minéral par la formule : $2\begin{matrix}\dot{Zn}\\ \dot{Ca}\end{matrix}\dddot{Si}+3\dddot{Fe}\,\dot{H}^2+8\dot{Mn}\,\dot{H}^2$, qu'il a calculée d'après les résultats analytiques suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Oxyde ferrique.	28,80	28,79
Hyperoxyde manganique. . .	28,13	30,96
Eau.	19,01	18,98
Acide silicique.	12,10	12,19
Oxyde zincique.	6,30	9,06
Chaux.	2,55	
Acide titanique.	1,20	»
Alumine.	0,60	»
Magnésie.	0,70	»
	99,39	99,98

(1) Annuaire du Journal des Mines de Russie, 1841. Saint-Pétersbourg, 1844, p. 386.

Digitized by Google

DIGÉNITE et CUPROPLOMBITE. — M. *Breithaupt* (1) a décrit deux nouveaux minerais de cuivre du Chili, dont il ne connaît pas, du reste, la localité.

L'un d'eux, qu'il a appelé *digénite*, est compacte et gris de plomb foncé; éclat métallique, raie noire, cassure conchoïde, dureté entre 2 1/2 et 3 1/4, pes. sp. = 4,680.

Le même minéral, bien qu'il n'ait pas été considéré auparavant comme une espèce particulière, se trouve à Sangershausen, dans la Thuringe; la pesanteur spécifique de celui-ci est 4,568. Il fond au chalumeau, comme le cuivre sulfuré.

D'après l'analyse, il est composé de :

Cuivre.	70,20
Argent.	0,24
Soufre (perte).	29,56

Résultat qui correspond à $\dot{C}u + 4\dot{C}u$.

Le second de ces deux minéraux est recouvert par le premier, et a été désigné par *cuproplombite*. Il a l'éclat métallique, cristallin, présente les clivages de la galène; la couleur est celle du cuivre gris, la raie noire, très friable, dureté comme le précédent, pes. sp. = 6,42. Au chalumeau il fond facilement sur le charbon, en répandant l'odeur de l'acide sulfureux, et en produisant un cercle d'oxyde plombique. Il est composé de :

Sulfure cuivreux, $\dot{C}u$.	24,45
Sulfure plombique.	74,98
Sulfure argentique.	0,57
	100,00

Résultat qui correspond à la formule $\dot{C}u + 2\dot{P}b$.

CUIVRE VANADIATÉ. — Dans une mine de pyrite de cuivre, de cuivre natif et de malachite, située sur le versant oriental de l'Oural, près de Wosskressensk (2), on a trouvé du vanadiate cuivrique $\dot{C}u\,\dddot{V}$, soit à l'état pulvérulent, soit en rognons feuilletés jaune-citron et d'un éclat nacré. L'on ne cite ni le nom de la personne qui l'a trouvé, ni celui du chimiste qui en a fait l'analyse.

(1) Pogg. Ann., LXI, 672.
(2) L'Institut, n° 525, p. 68.

Digitized by Google

Minéraux non oxydés. — Titane natif. — M. *Rogers* (1) a fait connaître que, dans une mine abandonnée à Merthyr-Tydwill, en Angleterre, on a trouvé du titane natif en cubes d'un rouge-cuivre analogues à ceux qu'on avait détachés auparavant des scories qui se déposent contre les parois de plusieurs hauts-fourneaux. On en a aussi trouvé à différents endroits dans le sud du pays de Galles, et il paraît que déjà, en 1794, on les avait observés dans le minerai de l'usine de fer de Clyde, d'où on en avait envoyé à *Haüy*, qui les a considérés comme des pyrites de fer cubiques.

Étain natif. — D'après M. *Hermann* (2), il paraît qu'on rencontre parmi l'or, dans les lavages d'or de Sibérie, de petits grains métalliques gris, qui sont de l'étain métallique souillé par un peu de plomb. Ils sont toutefois peu abondants.

Antimoine arséniqué. — M. *Rammelsberg* (3) a analysé de l'antimoine arséniqué d'Allemont, en France, et l'a trouvé composé de $SbAs^3$.

	Trouvé.	Calculé.
Antimoine.	37,85	36,38
Arsenic.	62,15	63,62

Argent bismuthé. — M. *Domeyko* (4) a analysé de l'argent bismuthé de S. Antonio, à Copiapo, dans l'Amérique méridionale. Il constitue des lames blanches métalliques et malléables qui sont composées de :

Argent.	60,1
Bismuth.	10,1
Cuivre.	7,8
Arsenic.	2,8
Gangue.	19,2

M. *Domeyko* croit que le cuivre et l'arsenic s'y trouvent à l'état de Cu^3As (Rapport 1844, p. 165); d'après cela, la combinaison d'argent serait $BiAg^6$.

Cuban. — Le nouveau minéral cuban, qui a été mentionné dant le Rapport précédent, p. 151, et dont on ne connaissait pas la localité exacte, car on s'était borné à indiquer l'île de Cuba, se trouve à Bacuranao, lieu situé à trois ou quatre lieues de la Havane (5).

(1) L'Institut, n° 529, p. 60.
(2) Journ. für pr. Chemie, xxxiii, 300.
(3) Pogg. Ann., lxii, 137.
(4) Annales des Mines, 7e série, vi, 165.
(5) Pogg. Ann., xli, 675.

Digitized by Google

CUIVRE PANACHÉ. — M. *Chodnew* (1) a analysé un échantillon de cuivre panaché en cristaux hexaédriques, qui lui a fourni :

	Trouvé.	Calculé.
Soufre.	26,84	26,61
Cuivre.	57,89	58,47
Fer.	14,94	14,85
Résidu après la combustion du soufre.	0,04	»
	99,71	

= $\dot{F}e\,\dddot{F}e + 3\dot{C}u$. L'analyse de M. *Varrentrapp* (Rapport 1840, p. 121) s'accorde aussi avec ce résultat.

NICKEL SULFURÉ. — Le nickel sulfuré qui se trouve à Schladming (Rapport 1843, p. 154) a été analysé par M. *Pless* (2) et par M. *Lœwe* (3). Voici le résultat de leurs analyses :

	M. *Pless*.			M. *Lœwe*.		
Soufre. . .	16,35	16,11	16,91	14,63	13,45	14,42
Arsenic . .	39,04	39,88	39,40	48,75	49,84	50,90
Nickel. . .	19,59	27,90	28,62	26,96	25,55	25,91
Cobalt. . .	14,12	0,83	2,88	»	»	»
Fer. . . .	11,13	14,97	12,19	9,66	9,28	9,71

Quand on compare ces analyses, il semble que l'arsenic et le soufre se remplacent mutuellement en proportions indéterminées. Le résultat de M. *Pless* conduit à la formule $2NiS + Ni\dot{A}s$, dans laquelle Ni représente à la fois Fe, Co et Ni. Le calcul donne :

	Calculé.	Trouvé.
Soufre.	16,41	16,27
Arsenic.	38,35	38,99
Ni, Fe, Co.	45,24	44,77

Ce nickel sulfuré diffère de celui de Loos, dans la commune de Færila, en Suède, en ce qu'il contient 1 at. de nickel de plus, car la formule de ce dernier est $NiS^2 + Ni\dot{A}s$.

M. *Pless* a cité quelques analyses de M. *Lerch*, qui s'accordent avec celles de M. *Lœwe*, qui ont été faites avec des échantillons contenant probablement un mélange de nickel arséniqué.

(1) Pogg. Ann., LXI, 396.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 250.
(3) Correspondance privée.

Digitized by Google

M. *v. Kobell* (1) a analysé un nickel sulfuré en cristaux octaédriques, qui est très abondant dans la mine de Friederich-Wilhelm, à Lichtenberg, dans le district de Steben en Bavière. Il l'a trouvé composé de :

Soufre.	14,00
Arsenic.	45,34
Nickel.	37,34
Fer.	2,50
Plomb.	0,82
Cobalt (trace).	»
	100,00

et le représente par la formule $NiS^2 + Ni^2As^3$.

Zinc sulfuré conchoïde. — M. *Kersten* (2) a analysé le zinc sulfuré conchoïde (schalenblende) qui se trouve à Raibel dans la Carinthie. Ce minéral est simplement du sulfure zincique souillé par un peu de sulfure de fer, et des traces de sulfure d'antimoine et de sulfure de plomb.

M. *Scheerer* (3) a fait analyser, sous sa direction, par des élèves, une blende fibreuse qui se trouve à côté de l'église d'Ager, près de Christiania. Elle a fourni :

Soufre.	33,76	32,33
Zinc.	46,45	51,44
Fer.	16,88	14,57
Cuivre.	trace.	»
Humidité.	0,23	»
	97,32	98,34

Le soufre ne s'y trouve pas en quantité suffisante pour former $\dot{R}$ avec les métaux, de sorte qu'il est plus que probable que le minéral contient aussi de l'oxygène.

Bismuth telluré. — M. *Damour* (4) a analysé du bismuth telluré (bosnine) du Brésil. Il se présente en écailles blanches métalliques, qui sont composées de :

		At.
Soufre avec un peu de sélénium.	4,58	3
Tellure.	15,68	3
Bismuth.	78,40	8
	98,66	

$= BiS^3 + 3BiTe$.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxiii, 402.
(2) Pogg. Ann., lxiii, 132.
(3) Nyt Magazin för Nat. Vidensk., iv, 348.
(4) L'Institut, n° 568, p. 382, et Ann. de Chim. et de Phys., xxi, 372.

Digitized by Google

Réalgar. — M. *Descloizeaux* (1) a décrit et dessiné les formes cristallines du réalgar. La forme fondamentale est un prisme rhomboïdal oblique de 74° 26′; l'angle que forme la base avec chacune des faces latérales est de 104° 11′ 38″, et l'un des côtés de la base est à la hauteur du prisme : : 169 : 47.

Minéraux oxydés. Quartz. — M. *G. Rose* (2) a traité d'une manière approfondie les formes cristallines du quartz; mais comme il n'est pas possible de rendre ce sujet d'une manière intelligible dans un court extrait, je renvoie au Mémoire original, qui est accompagné de planches.

Rutile, brookite et anatase. — M. *Rose* a prouvé, comme nous l'avons déjà dit pag. 88, que le rutile, la brookite et l'anatase sont des modifications isomériques différentes de l'acide titanique, qui est par conséquent trimorphe.

M. *Descloizeaux* (3) a décrit et dessiné les variétés de formes cristallines de l'anatase, et M. *Damour* (4) a confirmé par l'analyse les données de M. *Rose* sur l'anatase et le rutile. La pesanteur spécifique de l'anatase du Brésil est 3,857; il contient 1,11 p. 100 d'oxyde ferrique et 0,20 p. 100 d'oxyde stannique. Le rutile de Saint-Yrieix a une pesanteur spécifique = 4,209, et contient 1,55 p. 100 d'oxyde ferrique.

Diaspore. — M. *Haidinger* (5) a décrit le diaspore, qui a été trouvé dernièrement à Schemnitz, où il se présente tantôt compacte, tantôt en cristaux noyés dans la masse compacte.

M. *Haidinger* a trouvé, contrairement à ce que l'on devait s'attendre, que la forme cristalline du diaspore en question appartient au système prismatique droit, et il en a donné le dessin. Ce diaspore est incolore, quelquefois rosé, ou même d'un bleu violet excessivement pâle; pes. sp. = 3,303, dureté = 6. Quand on le chauffe, il décrépite, perd la majeure partie de son eau à la chaleur rouge, ne fond pas, et devient d'un bleu pur quand on l'a humecté avec une dissolution de cobalt. Avec la soude sur la lame de platine, il donne la réaction du manganèse, mais seulement à un feu très intense et prolongé. La partie colorée présente des colorations différentes dans des directions différentes; elle devient successivement bleu-violet, bleu-rouge et vert, et ces teintes sont encore plus belles et plus curieuses dans la lumière polarisée.

M. *Lœwe* (6) l'a analysé et l'a trouvé composé de :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 422.
(2) Pogg. Ann., lxii, 325, 333.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., x, 418.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., x, 414.
(5) Pogg. Ann., lxi, 307.
(6) Correspondance privée.

Digitized by Google

	Trouvé.	Calculé.
Alumine.	85,131	85,10
Eau.	15,000	14,90
	100,131	

Il a, par conséquent, la même formule que le diaspore ordinaire, savoir : $\dddot{\mathrm{Al}}\,\dot{\mathrm{H}}$ ou $A^3 Aq$.

Oxyde manganique et oxyde hypermanganique. — On sait que MM. *Hausmann* et *Turner* (Rapport 1829, pag. 186, édit. s.) ont divisé les manganèses oxydés en quatre espèces minéralogiques, savoir : 1° la manganite (hydrate manganique) $\dddot{\mathrm{Mn}}\,\dot{\mathrm{H}}$; 2° la *hausmannite* (oxyde manganico-manganeux) $\dot{\mathrm{Mn}} + \dddot{\mathrm{Mn}}$; 3° la braunite (oxyde manganique anhydre) $\dddot{\mathrm{Mn}}$; et 4° la pyrolusite (hyperoxyde manganique) $\ddot{\mathrm{Mn}}$. M. *Phillips* a ajouté ensuite à ces quatre espèces une cinquième (Rapport 1830, p. 161, éd. s.) qu'il a appelée warwicite, dont la composition serait représentée par $\dddot{\mathrm{Mn}}\,\dot{\mathrm{H}} + 2\ddot{\mathrm{Mn}}$, et que j'ai considérée plutôt comme un mélange par épigénie, en vertu de laquelle l'eau de l'hydrate avait été peu à peu remplacée par de l'oxygène, que comme une combinaison chimique. M. *Breithaupt* (1) a confirmé cette supposition en examinant les modifications de la manganite sur les localités mêmes, et en trouvant qu'aux endroits où il y a un renouvellement d'air, quelque lent qu'il soit, ce minéral passe peu à peu à l'état de l'espèce désignée par warwicite, tout en conservant les formes extérieures : cependant on peut distinguer dans l'échantillon la partie qui a été modifiée de celle qui ne l'est pas, par la différence de fermeté. M. *Breithaupt* distingue deux catégories de pyrolusite, le poliane, ou *licht manganerz*, qui présente des cristaux si durs qu'ils font feu au briquet, et le manganèse tendre, *weich manganerz*, qui se trouve aussi en cristaux de la même forme, mais qui tachent et qui sont plus friables. M. *Plattner* a analysé le poliane à la demande de M. *Breithaupt*, et a trouvé qu'il est de l'hyperoxyde manganique, mélangé avec 0,615 p. 100 de matières étrangères, dont 0,318 d'humidité. M. *Breithaupt* a observé que les cristaux de poliane passent aussi à l'état friable, de sorte qu'on peut trouver les deux espèces sur le même échantillon ; mais cette transformation n'est cependant pas très facile à comprendre. M. *Breithaupt* entre dans beaucoup de détails sur ce sujet ; il me semblerait que cette transformation consiste ou bien dans le passage d'une modification isomérique dans une autre, par exemple, de $\ddot{\mathrm{Mn}}\beta$ à

(1) Pogg. Ann., LXI, 187.

Digitized by Google

$\dot{M}n_{\alpha}$, ou bien qu'elle peut être le résultat de l'influence de bases qui tendent à se combiner avec l'hyperoxyde, qui le désagrègent peu à peu sans déplacer les particules, de sorte que la forme n'en est pas altérée.

VADE. — Encore une autre modification du manganèse noir est la vade ou le manganèse terreux. M. *Rammelsberg* (1) en a analysé un échantillon de Kuhbach près de Rubeland sur le Hartz, qui avait la structure de l'hématite et présentait plusieurs couches conchoïdes superposées ; la couleur était gris de fer brunâtre ; il était gras au toucher et avait un éclat gras.

A l'analyse il a fourni :

Oxygène.	13,48	
Oxyde manganeux. .	67,50	contenant 15,14 d'oxygène.
Chaux.	4,22	
Baryte.	0,36	
Potasse.	3,66	
Eau.	10,30	
Oxyde ferrique. . .	1,01	matières étrangères.
Acide silicique. . .	0,47	

M. *Rammelsberg* calcule au moyen de ce résultat la formule $\dot{R}\,\dddot{M}n^2 + 3\,\dot{H}$, dans laquelle $\dot{R}$ représente Mn, K, Ca, Ba et est mélangé avec 35,13 p. 100 d'hyperoxyde non combiné ; mais il est évident que, puisque l'hyperoxyde combiné constitue 38,32 p. 100, la formule doit être $\dot{R}\,\dddot{M}n^4 + 3\,\dot{H}$, quand même l'oxygène qui en a été dégagé ne correspond pas exactement à cette composition. Une combinaison des bases avec quelques atomes de $\dddot{M}$ pourrait exiger une température plus élevée que celle qui a été employée pour lui faire perdre tout l'oxygène qu'elle est susceptible de dégager.

M. *Igelström* (2) a analysé sous la direction de M. L. *Svanberg* un échantillon de vade de Mossebo dans la commune de Mölltorp en Westrogothie. Séché à 100°, il a donné :

Oxyde manganique.	82,514
Oxyde ferrique.	0,773
Alumine.	6,304
Eau.	5,583
Acide silicique.	1,430
Chaux.	1,911
Magnésie.	0,694
	99,227

(1) Pogg. Ann., LXII, 157.

(2) Översigt af K. V. Akad. Förhandlingar 1844, p. 221.

Digitized by Google

Il ne contenait ni potasse ni baryte. M. L. *Svanberg* l'envisage comme un hydrate manganique et aluminique $= 2 \left.\begin{matrix}\dddot{Mn}\\ \dddot{Al}\end{matrix}\right\} + \dot{H}$

FER HYDRATÉ, TURGITE. — M. *Hermann* (1) a analysé de l'hydrate ferrique qui se trouve dans les mines de Turgin près de Bogoslawsk dans l'Oural. Il y forme des masses compactes d'un brun rouge, à cassure conchoïde plate et mate, mais qui donnent une raie brillante; pes. sp. entre 3,54 et 3,74.

D'après l'analyse, il contient :

Oxyde ferrique.	85,34
Eau.	5,31
Oxyde cuivrique. . . . . } Oxyde plombique. . . . . }	1,85
Gangue.	7,50

Ce résultat l'a conduit à la formule $2\,\dddot{Fe} + \dot{H}$, qui indiquerait un hydrate ferrique inconnu jusqu'ici et qu'il a appelé *turgite*. Ce minéral pourrait bien n'être qu'un simple mélange d'oxyde ferrique anhydre avec de l'hydrate ferrique; l'on ne voit pas la nécessité de le considérer comme un hydrate particulier, qui n'est pas connu d'ailleurs, et d'en faire une nouvelle espèce minérale.

WOLLASTONITE. — M. *Weidling* (2) a analysé la wollastonite de Gökum, dans la province d'Upland, en Suède. La composition en est représentée par CS^2, en faisant abstraction de quelques matières étrangères qui ne s'y trouvent qu'en quantité très minime.

TALC. — MM. *Marignac* (3) et *Descloizeaux* ont analysé le talc feuilleté de la vallée de Chamouni. Les lames ont une couleur verdâtre, l'éclat de la nacre de perle, et sont flexibles. L'analyse a fourni :

Acide silicique. . . .	62,58	62,41
Magnésie.	35,48	35,49
Oxyde ferreux. . . .	1,98	2,06
Eau.	0,04	0,04
Traces de manganèse.		

$= \dddot{Mg}\dddot{S} + 3\dot{Mg}$ ou bien $M^4 S^3$.

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 96.
(2) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 92.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., X, 432.

Digitized by Google

KÉROLITE. — M. *Medling* (1) a analysé le minéral talqueux de Zœblitz, connu sous le nom de kérolite ; il est composé de :

Acide silicique.	47,128
Magnésie.	36,128
Oxyde ferreux.	2,922
Alumine.	2,570
Eau	11,500
	100,248

En faisant abstraction de l'alumine (ce qui ne peut pas être exact), M. *Rammelsberg* déduit de ce résultat, par le calcul, la formule $2(\dot{M}g^3\dddot{S}i^2 + 2\dot{H}) + \dot{M}g\dot{H}$, qu'on pourrait toutefois exprimer plus simplement par $3(\dot{M}g^2\dddot{S}i + \dot{H}) + (\dot{M}g\dddot{S}i + \dot{H}^2)$.

SERPENTINE. — M. *Ivanoff* (2) a analysé de la serpentine cristallisée de la mine de cuivre de Talowska, dans l'Oural. Elle forme des lamelles fibreuses d'un vert-pomme pâle, qui ressemblent à l'asbeste ; elles ont un éclat gras, donnent une poudre blanche, et leur pesanteur spécifique est 2,55. Au chalumeau elles donnent les réactions de la serpentine. L'analyse a fourni :

Acide silicique.	40,80
Magnésie.	40,50
Oxyde ferreux.	2,20
Oxyde manganeux.	0,20
Chaux.	0,42
Alumine.	3,02
Eau.	12,02
	99,24

En négligeant l'alumine, le calcul le conduit à la formule $2\dot{M}g^3\dddot{S}i^2 + 3\dot{M}g\dot{H}^2$, qui est celle de la serpentine.

MM. *Marchand* et *Jordan* (3) ont fait l'analyse d'une serpentine jaune de Fahlun qui contenait :

(1) Premier suppl. du Handwörtbuch des Chem. Th. der Mineralogie, de Rammelsberg, p. 79.

(2) Annuaire du Journal des Mines de Russie, année 1841. Saint-Pétersbourg, 1844, p. 333.

(3) Journ. für pr. Chemie, XXXII, 499.

Digitized by Google

	M. *Jordan*.	M. *Marchand*.
Acide silicique. . . .	40,32	40,52
Magnésie.	41,76	42,05
Oxyde ferreux.	3,33	3,01
Alumine.	»	0,21
Eau.	13.54	13,85
Matière charbonnée. . .	»	0,30
	98,95	99,94

Ce résultat donne la même formule que le précédent.

M. *Schweitzer* (1) a analysé six minéraux de la catégorie des serpentines.

1. Du glacier de Findel, près de Zermatt; compacte, vert-jaunâtre, demi-transparent; pes. sp. = 2,547.

2. Du Mont-Rose, Zermatt; compacte, jaune de soufre verdâtre, demi-transparent sur les bords, happant à la langue; pes. sp. = 2,548 à 2,553.

3. Du col de Bréona, canton du Valais; en masse schisteuse, contournée ou en fibres enchevêtrées, vert d'ail, demi-transparent en lames minces, éclat vitreux à la surface, cassure mate, divisible en lames analogues à un tissu fibreux.

4. De Ate Chonire, canton du Valais; masse feuilletée, contournée ou fibreuse, vert-noirâtre, demi-transparente, en feuilles très minces, éclat faible.

5. De Zem (?), dans le Zillerthal, Tyrol; compacte, mais fibreux, vert de montagne, en lames minces demi-transparentes, éclat gras à la surface; cassure à éclat soyeux faible; se divise facilement.

6. De Zermatt; masse feuilletée, contournée, dont les feuillets se laissent détacher facilement, vert-bleuâtre, demi-transparent, vert d'ail par transmission; dans une direction on peut le couper avec le couteau; poudre blanche.

Voici le résultat des analyses :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Acide silicique. .	43,60	43,66	44,22	44,22	41,69	43,78
Magnésie. . . .	40,46	41,12	37,14	36,41	40,33	28,21
Oxyde ferreux. .	2,09	1,96	5,44	4,90	2,07	10,87
Eau.	14,73	13,57	12,43	13,11	12,82	14,60
Alumine. . . .	»	0,64	1,10	1,36	1,56	2,24
	100,88	100,95	100,33	100,00	98,47	99,70

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 378.

Digitized by Google

Il représente les cinq premiers par la formule $2\dot{M}g\dddot{S}i + 2\dot{M}g + 3\dot{H}$, et le sixième par la formule $2\dot{M}g\dddot{S}i + \dot{M}g + 3\dot{H}$. Il va sans dire que Mg comprend une quantité plus ou moins considérable de Fe.

M. *Suersen* (1) a cherché sans succès du vanadium dans la serpentine de Zœblitz, mais il y a trouvé environ 5 grains d'oxyde chromique sur une once de serpentine (Comp., Rapport 1844, p. 62).

Pimélite.—M. *Schmidt* (2) a analysé, sous la direction de M. *H. Rose*, un échantillon de pimélite de Silésie. Il était compacte, vert-pomme, à cassure conchoïde, happant à la langue; la pesanteur spécifique était 1,458 avant la calcination, et 1,443 après cette opération. Au chalumeau, il devenait gris sans fondre; avec la soude il ne fond pas, mais au feu de réduction, il donnait beaucoup de métal réduit en paillettes métalliques. Il se dissolvait dans le borax, et la perle avait la couleur ordinaire qui caractérise le nickel; au feu de réduction la perle devenait grise sans présenter la couleur du cobalt. Avec le sel de phosphore il donnait une perle colorée en brun foncé, qui devenait presque incolore par le refroidissement. Quand le sel de phosphore était en grand excès l'on obtenait un squelette de silice.

L'analyse du minéral pulvérisé et séché à 100° a donné :

Acide silicique.	54,63
Oxyde niccolique.	32.66
Magnésie.	5,89
Chaux.	0,16
Oxyde ferreux.	1,13
Alumine.	0,30
Eau.	5,23

Ce résultat centésimal correspond à la formule $2\dot{N}i\dddot{S}i + \dot{H}$, dans laquelle une partie de l'oxyde niccolique est remplacée par de la magnésie et de la chaux.

Andalousite. — M. *Haidinger* (3) a publié des recherches très intéressantes sur les andalousites vertes et semi-transparentes, que feu le professeur *Pohl* avait trouvées et rapportées de Rio dos Americanos, de Minas-Novas et de Minas-Geraës du Brésil, où elles se trouvent à l'état roulé en formes arrondies et polies. Elles présentent, ainsi que le diaspore, p. 192, le phénomène du dichroïsme et du trichroïsme, dont on trouvera les détails dans le Mémoire original.

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxi, 486.
(2) Pogg. Ann., lxi, 388.
(3) Pogg. Ann., lxi, 295.

Digitized by Google

STAUROLITE. — M. *Jacobson* (1) a analysé, sous la direction de M. *H. Rose*, le staurolite du Saint-Gothard. Voici le résultat de ses analyses :

Acide silicique. . . .	30,31	30,91	29,72	29,13
Alumine.	46,80	48,68	54,72	52,10
Oxyde ferrique. . . .	18,08	15,37	15,69	17,58
Oxyde manganique. .	»	1,19	»	»
Chaux.	0,13	»	»	»
Magnésie.	2,16	1,13	1,85	1,28
	97,48	97,48	101,98	100,10

Personne n'ignore à quel point ce minéral est difficile à décomposer aussi toutes les analyses que nous en avons varient beaucoup entre elles. Les deux dernières sont celles qui ont le mieux réussi ; elles conduisent à la formule $\dot{\dddot{A}}l^2 \dddot{Si}$, ou bien A^2S, dans laquelle $\dddot{A}l$ comprend aussi l'oxyde ferrique, qui remplace l'alumine en proportions variables. La composition centésimale théorique qui correspond à cette formule est :

Acide silicique.	29,25
Alumine.	54,23
Oxyde ferrique.	16,52

SILLIMANITE. — M. *Staaf* (2) a analysé, dans le laboratoire de M. L. *Svanberg*, la sillimanite de Pettypang, près de Saybrook, dans le Connecticut (Comp. Rapport 1843, p. 157). Il a obtenu :

			Rapport de l'oxygène.	
Acide silicique. . . .	33,362		19,432	2
Alumine.	58,622	27,379	28,031	3
Oxyde ferrique. . . .	2,174	0,652		
Magnésie.	0,398			
Chaux.	trace.			
Matière volatile. . . .	0,428			
	98,984			

résultat qui prouve que la sillimanite possède la même composition que le disthène, A^3S^2.

CIMOLITE. — M. *Ilimoff* (3) a analysé la cimolite qui constitue une

(1) Pogg. Ann., LXII, 419.

(2) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 91.

(3) Annuaire du Journ. des Mines de Russie 1841. Saint-Pétersbourg, 1844, p. 336.

Digitized by Google

couche puissante près de Ekaterinow, dans le district d'Alexandrow. Elle forme des masses blanches, compactes, irrégulières, opaques, et à cassure terreuse; pes. sp. = 2,277. Elles absorbent de l'eau avec pétillement, sans altération dans la forme, bien qu'elles se laissent délayer dans l'eau en masse plastique. Elles ne fondent pas au chalumeau; quand on les chauffe dans le tube, elles dégagent de l'eau ammoniacale et noircissent. D'après l'analyse, elles contiennent :

Acide silicique. . . .	66,00	63,52
Alumine.	24,18	23,55
Eau.	9,47	12,10
	99,65	99,17

Ce minéral est, par conséquent, formé de $\dot{\dddot{A}}l\,\dddot{S}i^3$, qui, d'après la première analyse, serait combiné avec 2 at. d'eau, et d'après la seconde, avec 3 atomes. La matière qui a servi à la première analyse avait été séchée à une température trop élevée, de sorte que M. *Ilimoff* considère la formule $AS^3 + 3Aq$ comme la plus exacte. M. *Mullet* (1) a analysé une terre à porcelaine de Nowth, près de Dublin, qui contenait aussi AS^3 mélangé avec des trisilicates calcique et ferrique en très petite quantité.

Manganèse silicaté, téphroite. — M. *H. Rose* (2) a analysé le téphroïte de Sparta, à New-Jersey. Il constitue un minéral gris de cendre, qui noircit à l'air; la texture en est cristalline; il a l'éclat du diamant. L'analyse a fourni :

Acide silicique.	28,66
Oxyde manganeux.	68,88
Oxyde ferreux.	2,92

$= \dot{M}n\,\dddot{S}i + 2\dot{M}n$ ou mnS.

Photizite. — M. *Rose* a encore fait analyser sous sa direction, par M. *Simpson*, un autre silicate manganeux brun-jaunâtre du Hartz, qui est connu sous le nom de photizite, et qui a donné le résultat suivant :

Acide silicique.	75,74
Oxyde manganeux.	12,84
Chaux.	1,46
Oxyde ferreux.	1,44
Magnésie.	1,50
Eau.	8,69
	101,67

(1) Phil. Mag., xxv, 149.
(2) Pogg. Ann., lxii, 145.

Digitized by Google

qui conduit sans peine à la formule $\dot{Mn}\,\dddot{Si}^3 + 2\dot{H}$, dans la supposition qu'une partie de l'oxyde manganeux est remplacée par $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ et $\dot{Fe}$: cependant M. *Rose* croit, et avec raison, qu'un sel manganeux de cette forme-là offre peu de probabilité, et que ce minéral est plutôt un mélange d'un autre silicate manganeux avec du quartz très divisé.

Zinc silicaté. — Willémite. — M. *Lévy* (1) a décrit un silicate zincique basique anhydre, qu'il a désigné par *willemite*, pour le distinguer de la même combinaison hydratée. Il était connu auparavant sous le nom d'*hébétine*. Ce minéral se trouve en abondance à Moresnet, soit compacte, soit en mamelons, soit en prismes à six pans terminés par un rhomboèdre obtus. Les cristaux sont incolores, transparents et bien déterminés, quoique petits. Les côtés sont quelquefois un peu ondulés, et les cristaux jaunâtres ou brunâtres ; pes. sp. 4,18. Ces prismes présentent un clivage facile perpendiculairement à l'axe ; la cassure est conchoïde ; ils rayent le verre et l'apathite, mais sont rayés par le burin d'acier. Au chalumeau, ils deviennent opaques et répandent des fumées de zinc au feu de réduction. Dans les acides, ils se gélatinisent. L'analyse a donné :

Acide silicique.	27,05
Oxyde zincique.	68,40
Oxyde ferreux.	0,75
Perte à la calcination.	0,03
	96,23

$= \dot{Zn}\,\dddot{Si} + 2\dot{Zn}$ ou $\dot{Zn}^3\,\dddot{Si}$.

Dans les cavités de la calamine de Moresnet et de la Vieille-Montagne, près de Liége, on trouve de petits cristaux d'un minéral très rare, auquel on a donné le nom de *hopéite* (Rapport 1825, p. 201, éd. s.) M. *Lévy* s'est assuré qu'il contient de l'oxyde zincique et de l'oxyde cadmique, combinés, à ce qu'il croit, avec de l'acide borique ou de l'acide phosphorique.

M. *Hermann* (2) a analysé du silicate zincique hydraté de Nertschinsk dont la pesanteur spécifique était 3,871, et qui a fourni :

Acide silicique.	25,38	25,96
Oxyde zincique. . . .	62,85	65,66
Eau.	9,07	8,38
Oxyde plombique. . . .	2,70	»

Ces résultats l'ont conduit, à l'aide du calcul, à la formule $\dot{Zn}^3\,\dddot{Si} +$

(1) Ann. des Mines, 4e sér., IV, 513.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 98.

Digitized by Google

$2\dot{H}$; mais il n'a point dit sur laquelle de ces deux analyses il avait fondé son calcul. Cette formule correspond à : 24,88 d'acide silicique, 65,43 d'oxyde zincique, et 9,69 d'eau. Or, comme M. *Hermann* a obtenu moins d'eau que la formule n'en exige, particulièrement dans la seconde analyse, qui a donné le plus d'oxyde zincique, et que, d'un autre côté, il a obtenu trop d'acide silicique dans les deux analyses, il paraîtrait que l'échantillon qu'il a analysé était simplement la combinaison ordinaire $2\dot{Z}n^3\dddot{S}i + 3\dot{H}$. Cette question pourrait être mise hors de doute par l'examen de la forme cristalline.

CUIVRE SILICATÉ. — DIOPTASE. — M. *Damour* (1) a analysé le dioptase, et a obtenu exactement le même résultat que M. *Hess* (Rapport 1829, p. 194, éd. s.), savoir : $2\dot{C}u\,\dddot{S}i + \dot{C}u + 3\dot{H}$, ou $\dot{C}u^3\dddot{S}i^2 + 3\dot{H}$.

FELDSPATHS. — M. *Kersten* (2) a fait l'analyse de trois feldspaths d'Egersund en Norvége. Il les a trouvés composés de :

	1.	2.	3.
Acide silicique.	52,30	52,45	52,20
Alumine.	29,00	29,85	29,05
Oxyde ferrique.	1,95	1,00	0,80
Chaux.	11,69	11,70	12,10
Magnésie.	0,15	0,16	0,13
Soude.	4,01	3,90	4,70
Potasse.	0,50	0,60	
	99,60	99,66	98,98

La formule qui représente cette composition est $\dot{R}\,\dddot{S}i + \dddot{R}\,\dddot{S}i$, qui est semblable à celle du labrador.

FELDSPATH AVENTURINÉ. — M. *Scheerer* (3) a analysé du feldspath aventuriné d'une beauté remarquable, qui avait été trouvé par M. *Weibye* à Œstérodalen, près de Tvedestrand, en Norvége. Il l'a trouvé composé de :

Acide silicique.	61,50
Alumine.	23,77
Oxyde ferrique.	0,16
Chaux.	4,78
Soude.	8,50
Potasse.	1,29
	100,00

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 485.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 123.
(3) Nyt Mag. for Natur Vidensk. IV, 333.

Digitized by Google

Ce résultat montre que ce feldspath est un oligoclase. Le chatoiement de différentes couleurs qu'il présente est dû à une foule innombrable de très petits cristaux d'oxyde ferrique, dont les plus grandes faces se trouvent être parallèles entre elles et à certaines surfaces de combinaisons de l'oligoclase. Il en résulte qu'à la lumière solaire elles la réfléchissent toutes en même temps, et qu'étant si minces elles laissent passer la couleur rouge de l'oxyde ferrique, et paraissent demi-transparentes. Quand on examine le minéral au microscope, on voit que ces cristaux sont noyés dans le reste de la masse. M. *Scheerer* croit que les éléments peu importants qu'on rencontre, si souvent, dans les analyses de minéraux sont dus à un mélange analogue de matières étrangères.

ALBITE ROUGE DE KIMITO. — M. *Chodnew* (1) a analysé, sous la direction de M. *H. Rose*, un albite rouge de Kimito en Finlande. Voici le résultat qu'il a obtenu :

Acide silicique.	63,80
Alumine.	21,31
Chaux.	0,47
Soude.	12,04
Potasse.	1,98
	99,60

Cette composition est encore celle de l'oligoclase ou du *natronspodumène*, dont la formule est $\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{R}\,\dddot{Si}^2$. La différence que présente la composition de cet albite relativement à celle de l'albite arborescent de Finbo près de Fahlun, dont il imite du reste parfaitement l'arborescence, est sans contredit très remarquable. La couleur rouge n'est pas due à de l'oxyde ferrique, car on n'a pas pu en trouver. Les minéraux que l'on trouve à Finbo et à Ytterby sont en général rouges aux endroits qui environnent les yttrotantalites, de sorte qu'on serait disposé à croire que ce sont ces derniers, en quantité très minime il est vrai, qui constituent la matière colorante.

D'autres albites, tels que ceux de Schreibershau (Riesengebirg), du Saint-Gothard et de Snarum en Norvége, ont aussi été analysés dans le laboratoire de M. *Rose* (2) ; mais il serait superflu de retracer ici les résultats numériques.

M. *Deville* (3) a analysé un oligoclase cristallisé du pic de Ténériffe qui ressemble au feldspath.

(1) Pogg. Ann., LXI, 390.
(2) Pogg. Ann., LXI, 390, 392, 393.
(3) L'Institut, n° 549, p. 227.

Digitized by Google

SACCHARITE. — M. *Schmidt* (1) a analysé, sous la direction de M. *Rose*, un minéral contenant à peu près les mêmes éléments, et qui se trouve en Silésie dans la même localité que la pimélite. Sa structure grenue, semblable à celle du sucre en pain, lui a fait donner le nom de *saccharite*. Il est tantôt d'un blanc pur, tantôt d'un vert-pomme pâle, par la présence d'une petite quantité de pimélite; pes. sp. = 2,668. Il ne fond pas au chalumeau, et difficilement avec la soude; mais avec le borax, il donne une perle claire, ainsi qu'avec le sel de phosphore, dans lequel il laisse un squelette de silice. Voici le résultat de l'analyse :

			Rapport de l'oxygène.
Acide silicique. . .	58,93		30,613
Alumine.	23,50	10,976	11,37
Oxyde ferrique. .	1,27	0,397	
Oxyde niccolique .	0,39	0,085	3,798
Chaux.	5,67	1,592	
Magnésie. . . .	0,56	0,220	
Potasse.	0,05	0,009	
Soude.	7,42	1,892	
Eau.	2,21		1,96
	100,00		

La formule du minéral anhydre serait $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{R}}\ \dddot{Si}^2$, et celle du minéral hydraté $2(\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 3\dddot{\bar{R}}\ \dddot{Si}^2) + 3\dot{H}$, qui est analogue à celle de la leucite.

MÉLILITE ET HUMBOLDTILITE. — M. *Descloizeaux* (2) a examiné la forme cristalline de la mélilite et de la humboldtilite (Rapp. 1844, p. 173), et a trouvé qu'elle est la même pour tous les deux, savoir, un prisme à base carrée. Il met hors de doute que la sommervillite et la sarcolite du Vésuve, qui cristallisent dans la même forme, sont des combinaisons de la même nature, dont la composition peut s'exprimer par la formule $2\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}\ \dddot{Si}$, dans laquelle $\dot{R}$ est $\dot{Ca}$, remplacée en faible quantité par $\dot{Mg}$, $\dot{K}$ et $\dot{Na}$, et où $\dddot{\bar{R}}$ est $\dddot{Al}$ mélangée avec $\dddot{\bar{F}e}$.

GEHLÉNITE. — M. *Damour* (3) a analysé la gehlénite de la vallée de Fassa, et a trouvé qu'elle possède réellement la composition et la formule qui avaient été signalées antérieurement, savoir, $2\dot{R}^3 \dddot{Si} + \dddot{\bar{R}}^2 \dddot{Si}$. $\dot{R}$ est principalement de la chaux remplacée par un peu de soude et de magnésie, et $\dddot{\bar{R}}$ de l'alumine, dont un cinquième est remplacé par de l'oxyde ferrique.

(1) Pogg. Ann., LXI, 385.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., X, 69.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., X, 66.

Digitized by Google

PARANTINE. — M. *Berg* (1) a analysé, dans le laboratoire de M. *L. Svanberg*, le minéral compacte et violet qui se trouve dans la carrière de calcaire de Bocksæter, dans la commune de Drothem, en Ostrogothie. Il est composé de :

Acide silicique	46,353
Alumine	26,339
Oxyde ferrique	0,316
Chaux	17,002
Magnésie	0,543
Potasse	0,318
Soude	4,710
Matière volatile	1,596
Partie non décomposée	0,988
	98,165

Ce résultat se rapproche beaucoup de celui de l'analyse de M. *Hisinger* (2) d'un minéral également compacte et de la même couleur, trouvé à Borkhult, et prouve que ces deux minéraux sont de la parantine, $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2 + 2\dddot{Al}\,\dddot{Si}$, dans laquelle $\dot{R}$ est de la chaux, remplacée en faible quantité par de la soude et de la magnésie.

NÉPHRITE. — M. *Rammelsberg* (3) a analysé la véritable néphrite de Turquie ; il l'a trouvée composée de :

Acide silicique	54,68
Chaux	26,01
Magnésie	16,06
Oxyde ferreux	2,15
Oxyde manganeux	1,39
Perte à la calcination	0,68

résultat qui s'approche de $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$; la quantité d'acide silicique est un peu trop faible, cependant pas au point que la formule ne corresponde pas à cette composition, si l'on suppose que les métaux constituent la matière colorante sous forme d'oxyde ferrico-ferreux et manganico-manganeux.

PENNINE, CHLORITE ET RIPIDODITE. — MM. *Marignac* (4) et *Descloizeaux* ont examiné la pennine et la chlorite hexagonale. Pour la pennine, ils ont trouvé la formule $2\dot{Mg}\,\dddot{Al} + 5\,\dot{Mg}^2\,\dddot{Si} + 10\dot{H}$.

(1) Œversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 94.
(2) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, III, 306.
(3) Pogg. Ann., LXII, 138.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., X, 427.

Digitized by Google

	Trouvé.	Calculé.
Acide silicique . . .	33,95	33,69
Alumine.	13,46	13,75
Oxyde chromique. .	0,24	$\dddot{Fe}$ 1,90
Oxyde ferrique. . . .	6,12	$\dot{Fe}$ 3,58
Magnésie.	33,71	33,95
Eau.	12,52	13,13
	100,00	100,00

La chlorite hexagonale est représentée par la formule $\dot{M}g\dddot{A}l + 2\dot{M}g^2\dddot{S}i + 4\dot{H}$, et a fourni à l'analyse :

	D'Ala.	De Sibérie.
Acide silicique. . . .	30,01	30,27
Alumine.	19,11	19,89
Oxyde ferrique. . . .	4,81	4,42
Magnésie.	33,15	33,13
Eau.	12,52	12,54
	99,60	100,25

Ces résultats les ont conduits à faire avec la ripidolite (Rapport 1840, p. 131) le rapprochement suivant, qui est fort intéressant :

$$\text{Ripidolite} = 2Mg\,A^3 + 3Mg^2\,S^3\,Aq^2$$
$$\text{Chlorite} = 2Mg\,A^3 + 4Mg^2\,S^3\,Aq^2$$
$$\text{Pennine} = 2Mg\,A^3 + 5Mg^2\,S^3\,Aq^2$$

Une petite quantité de magnésie, dans toutes ces formules, est remplacée par de l'oxyde ferreux, et un peu d'alumine par de l'oxyde ferrique, c'est-à-dire qu'une faible partie de $\dot{M}g\dddot{A}l$ est remplacée par $\dot{F}e\,\dddot{F}e$.

Leuchtenbergite. M. *Hermann* (1) a fait observer que la leuchtenbergite, d'après la composition qui en a été donnée, doit appartenir à la même catégorie de combinaisons que les précédentes.

Mica. — M. *Lohmeyer* (2) a analysé dans le laboratoire de M. *Rose* du mica lithinifère hexagonal de Zinnwald, et l'a trouvé composé de :

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXI, 99.
(2) Pogg. Ann., LXI, 377.

Digitized by Google

Acide silicique.	42,97
Alumine.	20,59
Oxyde ferrique.	14,18
Oxyde manganique.	0,83
Potasse.	10,02
Soude.	1,41
Lithine.	1,60
Fluor.	6,35
Chlore.	0,21
Matière volatile.	0,22
	98,38

Ce résultat conduit exactement à la formule $KFl + \dddot{R}^2Si^3$, en supposant que K comprenne la soude et la lithine, et que $\dddot{R}$ soit un mélange d'alumine et d'oxyde ferrique.

M. *Chodnew* a analysé, chez M. *Rose*, un mica vert-noirâtre du Vésuve, et y a trouvé :

Acide silicique.	40,91
Alumine.	17,79
Oxyde ferrique.	11,02
Magnésie.	19,04
Chaux.	0,30
Potasse.	9,96

Il ne contenait ni fluor ni chlore ; la formule en est $\dot{Mg}^3\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si}$, dans laquelle $\dot{Mg}$ comprend la potasse, et $\dddot{Al}$ l'oxyde ferrique.

Axinite. — M. *Haidinger* (1) a examiné le chatoiement de l'axinite, et a montré les relations qui existent entre les colorations et la cristallisation. Je dois renvoyer, pour les détails, au Mémoire original, qui est très intéressant.

Egirine — M. *Scheerer* (2) a fait observer que M. *Esmark* désigne par le nom d'égirine deux minéraux qui, malgré leur analogie, ne sont cependant point identiques, et dont l'un des deux, qui a été analysé, est une espèce d'amphibole. L'autre ressemble plutôt à l'augite, mais paraît constituer une espèce particulière. Tous les deux se trouvent ensemble dans la même localité, dans une île près de Skansfjord, aux environs de Brevig, en Norvége. Le minéral particulier n'a pas encore été analysé ; il se pré-

(1) Pogg. Ann., LXIII, 147.
(2) Pogg. Ann., LXI, 543.

Digitized by Google

sente en cristaux noirs de quelques pouces de longueur, et de 1 ou 2 pouces de largeur.

Amphibole délitée. — M. *Rammelsberg* (1) a fait analyser sous sa direction des cristaux d'amphibole délités de Wolsberg, près de Cernosin, dans le district de Pilsen en Bohême. L'acide chlorhydrique les décomposait en partie, et le résidu qui n'était pas attaqué par l'acide a été décomposé d'une autre manière. L'analyse a fourni :

	Soluble dans l'acide.	Inattaquable par l'acide.
Acide silicique. . . .	37,03	48,94
Oxyde ferrique. . . .	25,59	25,54
Alumine.	16,50	12,76
Chaux.	8,15	11,39
Magnésie.	3,70	1,37
Eau.	8,35	»
	99,32	100,00

Le premier résultat peut s'exprimer par la formule $\dot{R}^3\dddot{Si} + 4\dddot{R}\,\dddot{Si} + 6\dot{H}$, et le second, par $3\dot{R}\,\dddot{Si} + 4\dddot{R}\,\dddot{Si}$, qui renferme par conséquent $2\dddot{Si}$ de plus que le premier.

La même amphibole non altérée était composée de :

Acide silicique.	40,27
Oxyde ferrique.	15,34
Alumine.	16,36
Chaux.	16,80
Magnésie.	13,38
Eau.	0,46
	99,61

L'on voit, par conséquent, que quand l'amphibole se délite, la chaux et la magnésie sont entraînées les premières, et que l'oxyde ferreux se suroxyde; il est probable que c'est de l'eau contenant de l'acide carbonique qui constitue le principal dissolvant pour ces terres alcalines.

Baltimorite. — M. *Rammelsberg* (2) a montré que la baltimorite, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 160, est identique avec l'asbeste irisant de M. *v. Kobell*, qui a été appelé plus tard *chrysotile*, et dont la composition peut être exprimée par la formule $2\dot{Mg}^2\dddot{Si} + 3\dot{H}$, dans laquelle $\dot{Mg}$ est remplacée en partie par $\dot{Fe}$.

(1) Pogg. Ann., LXII, 142.
(2) Pogg. Ann., LXII, 137.

Digitized by Google

DIPYRE. — M. *Delesse* (1) a analysé le dipyre de Mauléon, qui renferme :

Acide silicique.	55,5
Alumine.	24,8
Chaux.	9,6
Soude.	9,4
Potasse.	0,7

Ce résultat conduit à la rigueur à la formule $NS^4 + CS^3 + 4AS$.

PYROXÈNE. — M. L. *Svanberg* (2) a fait analyser sous sa direction deux pyroxènes de Suède.

M. *Reuterskœld* a analysé celui de Longbanshuttan, et M. le baron *Funck*, celui de Nordmarken. Voici le résultat de ces analyses :

	De Longbanshyttan.	De Nordmarken.
Acide silicique. . .	53,558	52,176
Chaux.	23,863	22,002
Magnésie.	16,271	7,058
Oxyde ferreux. . .	4,478	16,125
Oxyde manganeux. .	1,874	1,609
Alumine.	0,250	1,418

$$CS^2 + MS^2. \quad CS^2 + \frac{M}{F} S^2.$$

BRONZITE VANADINIFÈRE. — M. *Schafhaütl* (3) a analysé de la bronzite vanadinifère en grandes lamelles de Bracco. Elle est composé de :

Acide silicique.	49,500
Alumine.	5,550
Chaux.	18,126
Magnésie.	14,118
Oxyde ferreux.	3,277
Oxyde vanadique	3,650
Soude.	3,750
Eau.	1,770
	99,741

HYPERSTÈNE. — M. *Damour* (4) a analysé l'hyperstène du Labrador et l'a trouvé composé de :

(1) Ann. des Mines, 4e sér., IV, 609.
(2) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 92.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 254.
(4) Ann. des Mines, 4e sér., IV, 157.

Digitized by Google

Acide silicique	51,36
Chaux	3,09
Magnésie	21,31
Oxyde ferreux	21,27
Oxyde manganeux	1,32
Alumine	0,37
	98,72

L'on peut à la rigueur calculer au moyen de ce résultat la formule $\dot{R}^3 \dddot{Si}^2$ ou bien rS^2, mais l'on ne peut pas découvrir les proportions dans lesquelles les bisilicates des différentes bases s'y trouvent combinés.

PHACOLITE. — M. *Rammelsberg* (1) a analysé le phacolite de Leipa en Bohême ; il a trouvé plus d'eau et d'acide silicique et moins de chaux que n'en indique l'analyse de M. *Anderson*, citée dans le Rapport 1842, p. 118. M. *Rammelsberg* a obtenu le résultat suivant :

Acide silicique	46,46	46,20
Alumine	21,45	22,30
Chaux	10,45	10,34
Magnésie	»	0,34
Soude	0,95	1,77
Potasse	1,29	
Eau	19,40	19,05

qu'il exprime par la formule $2\dot{R}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}^2\,\dddot{Si}^3 + 10\dot{H}$. Il a fait observer, en outre, que son analyse coïncide parfaitement avec l'analyse de la lévyne de M. *Connel*.

GRENATS. — Deux grenats de Suède ont été analysés sous la direction de M. *L Svanberg* (2) : l'un de Garpenberg, par M. le comte *Wilh. Wachtmeister ;* l'autre de Brena, dans la commune de Wingoker en Westromanie, par M. *Bahr* ;

	De Garpenberg.	De Brena.
Acide silicique	39,419	37,16
Alumine	20,276	19,30
Oxyde ferreux	24,819	37,65
Oxyde manganeux	7,507	3,19
Chaux	2,632	0,90
Magnésie	3,692	2,03
	98,345	100,23

(1) Pogg. Ann., LXII, 149.

(2) Öfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 92.

Digitized by Google

PYROPHYLLITE. — M. *Teschemacher* (1) a prouvé d'une manière assez plausible que le vermiculite de Milburg, dans le Massachusets, est le même minéral que le pyrophyllite, avec lequel il partage les caractères extérieurs et les réactions au chalumeau, bien que les analyses de M. *Thomson* (Rapport 1837, p. 190, éd. s.) et de M. *Hermann* (Rapport 1830 p. 163; 1833, p. 170) diffèrent beaucoup entre elles.

M. *W. Johanessen* (2) a trouvé ce minéral, l'année dernière, dans les décombres d'une mine de fer abandonnée de Vestano, commune de Næsum, dans l'arrondissement de Christianstad; l'analyse qu'il en a faite s'accorde avec celle de M. *Hermann.*

BEAUMONTITE. — M. *Lévy* a décrit, il y a quelques années, un nouveau minéral qu'il a appelé beaumontite (Rapport 1840, p. 120). M. *Alger* (3) a prouvé, en dernier lieu, que ce minéral est de la heulandite, de même qu'un autre minéral, que M. *Hitchcook* a désigné par le nom particulier de lincolnite.

ORTHITE. — M. *Scheerer* (4) a fait de nouvelles recherches sur la composition de l'orthite de Hitterö, dans le but d'y trouver de la glucine, qui y avait été signalée par M. *Rose* (Rapport 1844, p. 176); mais il n'en a point pu trouver du tout. Il a publié, en outre, une revue générale sur la composition, les variétés et la forme cristalline des orthites; ce travail est très important pour la connaissance exacte de ce minéral; mais il n'est pas de nature à pouvoir être exposé dans un extrait aussi abrégé que ce Rapport l'exige.

M. *Breithaupt* (5) a fait savoir préliminairement qu'on a trouvé à Boden, près de Marienberg, dans l'Erzgebirge saxon, un minéral contenant du cérium, et analogue à l'orthite, auquel il s'est hâté de trouver le nouveau nom de *bodenite.*

EUDIALITE. — M. *Rammelsberg* (6) a analysé l'eudialite du Groenland et l'a trouvé composé de :

(1) Phil. Mag., XXV, 234.
(2) Œfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1845, p. 9.
(3) Sillimans Amer. Journ., XLVI, 233.
(4) Pogg. Ann., LXI, 636.
(5) Pogg. Ann., LXII, 273.
(6) Pogg. Ann., LXIII, 142.

Digitized by Google

Acide silicique. . . .	47,59	49,92
Zircone.	15,44	16,88
Oxyde ferreux. . . .	10,49	6,97
Oxyde manganeux. .	0,25	1,15
Chaux.	11,09	11,11
Soude.	11,81	12,28
Potasse.	0,70	0,65
Chlore.	1,19	1,19
Perte à la calcination.	1,23	0,37
	99,79	100,52

M. *Rammelsberg* représente cette composition par la formule $2\dot{R}^3\dddot{Si}^2 + \dddot{Zr}\dddot{Si}^2$, qui pourrait bien subir une modification depuis que M. *Scanberg* a trouvé de nouveaux corps dans l'eudialite (comp., p. 84).

Sphène. — M. *H. Rose* (1) a analysé des sphènes du Zillerthal, d'Arendal et de Passau. Ce minéral est du nombre de ceux qui sont difficiles à analyser, lorsqu'il s'agit d'obtenir un résultat exact. Il l'a décomposé soit par l'acide sulfurique concentré, soit par la fusion avec du bisulfate potassique. Dans le premier cas, on obtient, à l'état de mélange avec l'acide silicique, un autre corps insoluble dans le carbonate sodique bouillant, et qui n'est pas du minéral non décomposé, mais une combinaison selon d'autres proportions, qu'il faut décomposer et analyser; dans le second cas, on obtient un résultat trop fort pour l'acide silicique, parce que ce dernier fixe une certaine quantité de sulfate potassique, qu'on ne peut pas enlever au moyen de l'eau. Il est donc nécessaire de traiter l'acide silicique par du carbonate sodique bouillant, et de refondre la partie insoluble dans du bisulfate potassique. La difficulté consiste, par conséquent, à éviter d'obtenir un excès par l'analyse. Voici le résultat de quatre analyses :

Acide silicique. . .	33,82	32,29	31,20	30,63
Acide titanique. . .	41,84	41,58	40,92	42,56
Chaux.	22,86	26,61	22,25	25,00
Oxyde ferrique. . .	»	1,07	5,63	3,93
	98,52	101,55	100,00	102,12

M. *Rose* arrive par le calcul de ce résultat à la formule $\dot{Ca}^3\dddot{Si} + \dddot{Ti}^3\dddot{Si}$, qui correspond à la composition centésimale suivante :

(1) Pogg. Ann., LXII, 253.

Digitized by Google

Acide silicique.	30,93
Acide titanique	40,47
Chaux.	28,60

qui semble s'accorder assez bien avec le résultat de l'analyse, en supposant qu'une partie de $\dot{C}a$ est remplacée par $\dot{F}e$. Mais le point de vue théorique sur lequel cette formule repose ne me semble pas trop admissible. En effet, dans la supposition même que l'on considère l'acide titanique comme base, il est une base si faible en comparaison de la chaux, qu'un sel de chaux basique au maximum doit nécessairement le chasser de l'acide avec lequel il est combiné ; et si la chaux n'est pas encore saturée par l'acide qu'elle a enlevé, il faut que l'excès de chaux se combine avec l'acide titanique mis en liberté. Cette considération me semble être en dehors de toute contestation ; et, dans ce cas, la formule du sphène deviendrait $2\dot{C}a\,\dddot{S}i + \dot{C}a\,\ddot{T}i^3$.

Greenowite. — Dans le Rapport précédent, p. 178, j'ai dit que M. *Breithaupt* avait été porté à croire que la greenowite était un sphène, dans lequel la chaux était remplacée par de l'oxyde manganeux. M. *Delesse* (1) a communiqué une courte notice sur des recherches à cet égard, qui prouvent que la chaux en est la base principale ; il représente la composition de la greenowite par la formule $(2\dot{R}^3\,\dddot{S}i + \dot{R}\,\ddot{T}i^2) + 3\dddot{S}i\,\ddot{T}i^2$, c'est-à-dire 7 at. de $\dot{R}$, 5 at. de $\dddot{S}i$, et 8 at. de $\ddot{T}i$, qui conduisent à la formule $2\dot{C}a\,\ddot{T}i^4 + 5\dot{C}a\,\dddot{S}i$, quand on les groupes d'après des idées plus exactes ; ce minéral constitue en conséquence réellement une espèce nouvelle, dont la composition est simple.

Fer titané. — L'on sait, d'après les recherches de M. *Mosander* sur différentes variétés de fers titanés, que le titanate ferreux $\dot{F}e\,\ddot{T}i$ se trouve mélangé avec $\dddot{F}e$ en proportions variables à peu près analogues à celles que présentent les corps isomorphes qui cristallisent ensemble. M. *Mosander* expliquait cet isomorphisme en disant que, puisque Ti et Fe sont isomorphes, l'on peut considérer que, dans une combinaison cristallisée de ces deux corps, Fe soit remplacé par Ti, ce qui conduit à une formule semblable à $\dddot{F}e$, dont la combinaison en question doit alors avoir la forme cristalline. M. *H. Rose* (2) trouve cette explication plus ingénieuse que fondée, et a essayé de justifier l'isomorphisme par un autre raisonnement, savoir, que $2\dot{F}e\,\ddot{T}i$ devraient être représentés réellement par $\dddot{F}e\,\dddot{T}i$, parce que le fer titané n'est, au fond, qu'une combinaison d'oxyde ferrique et

(1) L'Institut, n° 568, p. 381.
(2) Pogg. Ann., LXII, 119.

Digitized by Google

de sesquioxyde titaneux. L'isomorphisme, avec l'oxyde ferrique, devient effectivement plus frappant sous ce point de vue. Pour appuyer sa manière de voir, M. *Rose* a accumulé une foule de preuves qui sont cependant toutes plus ou moins indirectes, et ont été aussi soutenues par M. *v. Kobell* (1). Mais elle a contre elle un argument direct si important, qu'elle sera difficilement admise dans la science. Une grande partie des fers titanés est magnétique, propriété qu'ils ne pourraient pas posséder si le fer s'y trouvait à l'état d'oxyde ferrique. Du reste, de quelque manière que 2 at. de fer, 2 at. de titane et 6 at. d'oxygène soient groupés ensemble pour former le fer titané, il faut que tous les atomes d'oxygène se trouvent réunis au fer et au titane, et il est impossible, dans cet état de chose, de déterminer lequel des deux métaux est combiné avec un ou plusieurs atomes d'oxygène. Ce qu'il y a par conséquent de plus sûr, c'est que les éléments obéissent à l'affinité, de telle façon qu'il en résulte la combinaison la plus intime qui puisse exister entre le nombre d'atomes présents, c'est-à-dire que le métal le plus électro-positif forme la base la plus forte, et le métal négatif l'acide le plus fort, d'où il résulte théoriquement la combinaison $\dot{F}e\dddot{T}e$.

M. *Delffs* (2) a fait observer que le fer titané présente deux espèces bien distinctes, dont l'une cristallise dans la forme romboédrique de l'oxyde ferrique, et dont l'autre cristallise dans celle de l'oxyde ferroso-ferrique, c'est-à-dire dans le système régulier; ce dernier cas supposerait un mélange de $\dot{F}e\dddot{F}e$ avec un titanate ferreux qui pourrait être isomorphe avec ce dernier, savoir $\dot{F}e^2\dddot{T}i$, dans lequel 3 at. de métal sont aussi combinés avec 4 at. d'oxygène. Il n'a point encore publié d'analyses.

Pérowskite. — M. H. *Rose* (3) a fait analyser la pérowskite sous sa direction (Rapport 1840, p. 116). Ce minéral est tantôt brun, tantôt noir. M. *Jacobson* a analysé le noir, et M. *Brooks* le brun. Ils ont trouvé :

	Noir.	Brun.
Acide titanique. . . .	58,96	59,00
Chaux.	39,20	36,76
Magnésie.	trace.	0,11
Oxyde ferreux.	2,06	4,79
Oxyde manganeux. . .	trace.	trace.
	100,22	100,07

Ce résultat conduit à la formule $\dot{C}a\dddot{T}i$, dans laquelle $\dot{C}a$ est en faible quantité remplacée par $\dot{F}e$.

(1) Pogg. Ann., LXII, 590.
(2) Jahrbuch für Pharmacie., VIII, 235.
(3) Pogg. Ann., LXII, 596.

Digitized by Google

TSCHEWKINITE. M. H. *Rose* (1) a aussi analysé la tschewkinite (Rapport 1840, p. 115) et l'a trouvée composée de :

Acide silicique.	21,04
Acide titanique.	20,17
Oxyde cérique.	47,29
Oxyde lanthanique.	
Oxyde didymique.	
Oxyde ferreux.	11,21
Oxyde manganeux	0,83
Magnésie.	0,22
Chaux.	3,50
Soude et potasse.	0,12
	104,38

L'excès est dû à ce que le cérium a été dosé à l'état d'oxyde cérique, tandis qu'il est contenu dans le minéral à l'état d'oxyde céreux.

L'acide titanique n'était pas parfaitement pur. En le chauffant au rouge avec de la poussière de charbon, dans un courant de chlore, on a obtenu, outre le chlorure titanique, de petites quantités de chlorure glucique et de chlorure aluminique, sous forme de sublimé, et dans le charbon, on a trouvé ensuite un peu de chlorure yttrique.

L'on ne peut pas, par conséquent, calculer la formule de ce minéral d'après cette analyse.

ESCHYNITE. — M. *Hermann* (2) a analysé l'eschynite de Miask (Rapp. 1829, p. 192, éd. s.), et est arrivé à un résultat fort différent de celui de M. *Hartwall*, qui y avait trouvé 56 p. 100 d'acide titanique et 15 p. 100 d'oxyde cérique, car il en a retiré une quantité notable d'acide tantalique et beaucoup moins d'oxyde cérique. Il est porté à croire que M. *Hartwall* n'a pas analysé une véritable eschynite : cependant M. *Hartwall* a analysé le minéral de Miask qui se trouve en prismes rhomboïdaux, recouverts d'une matière brune pulvérulente analogue à l'ocre, intérieurement noirs, à cassure brillante et dont l'éclat est presque métallique, et auquel j'ai donné le nom d'eschynite ; il paraîtrait d'après cela que c'est bien la véritable eschynite. La description qu'en donne M. *Hermann* s'accorde avec celle que nous venons de donner. Dans cet état de choses, il faut ou bien que l'une des deux analyses ne soit pas exacte, ou bien, ce qui est plus probable, que l'oxyde céreux et l'acide titanique se trouvent remplacés dans ce minéral en proportions variables par de l'oxyde ferreux et par de l'acide tantalique.

(1) Pogg. Ann., LXII, 591.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXI, 89.

Digitized by Google

M. *Hermann* a obtenu :

Acide tantalique.	33,89
Acide titanique.	11,94
Zircone.	17,52
Oxyde ferreux.	17,65
Yttria.	9,35
Oxyde lanthanique.	4,76
Oxyde céreux.	2,48
Chaux.	2,40
Eau.	1,56
	101,05

et de plus des traces de fluor, d'oxyde manganique, de magnésie et d'acide tungstique. Il représente ce minéral par la formule $3\,\dot{R}^6\,\dddot{\bar{T}a} + 2\,\dddot{\bar{Z}}r^2\,\dddot{T}i^3$, qui ne s'accorde cependant pas avec le calcul, car l'oxygène de la zircone est égal à 4,741 et celui des bases, $\dot{R}$, est 7,542. La formule suppose la proportion de 12 : 18, qui conduit à 7,11 pour l'oxygène des bases $\dot{R}$. Mais l'acide tantalique contenait-il de l'acide niobique, et la zircone de la norine ? Ce sont des questions auxquelles l'auteur ne pouvait pas répondre quand il a fait cette analyse.

Tantalite. — M. H. *Rose* (1), avec le concours de ses élèves, a analysé plusieurs tantalites, et plus particulièrement ceux de Bodenmais, qui ont conduit à la découverte de l'acide niobique, ainsi qu'il a été dit p. 89. Dans les analyses qui suivent, l'acide niobique et l'acide tantalique ont été compris dans la dénomination commune d'acide tantalique :

(1) Pogg. Ann., LXIII, 317.

Digitized by Google

LOCALITÉ.	Bodenmais.	Bodenmais.	Bodenmais.	Bodenmais.	Bodenmais.	Amérique du Nord.	Middletown, Connecticut.	Tamela.	Tamela.
PESANTEUR SPÉCIFIQUE.	6,390	»	5,701	6,021	5,976	5,708	5,472	7,197	7,1877
COULEUR DE LA POUDRE.	Noir.	Noir.	Brun-rouge foncé.	Noir.	Brun foncé.	Brun-rouge foncé.	Brun-rouge.	Brun-rouge foncé.	»
Acide tantalique.	81,07	81,34	79,68	80,64	79,732	79,62	78,83	81,15	77,831
Oxyde ferreux.	14,30	13,89	15,10	15,33	14,768	16,37	16,656	14,68	8,474
Oxyde manganeux.	3,85	3,77	4,65	4,65	4,772	4,44	4,705	0,90	4,885
Oxyde stannique.	0,45	0,19	0,12	0,105	0,102	0,47	0,292	0,32	6,807
Oxyde cuivrique.	0,13	0,10	0,12		1,512	0,06	0,071	1,81	0,241
Chaux.	»	»	»	0,21	»	»	0,452	0,07	0,497
Oxyde niccolique.	»	»	»	»	»	»	0,220	»	»
	98,80	99,29	99,67	100,935	100,886	100,96	101,226	101,93	98,735

Digitized by Google

L'on voit dans ces analyses que la quantité d'acide tantalique augmente avec le poids atomique, sauf pour la dernière, qui semble faire une exception, mais qui contient en revanche une quantité d'acide stannique plus considérable que les autres, et dont l'excès remplace ce qui manque d'acide tantalique.

Wœhlerite. — Dans le Rapport précédent, p. 157, j'ai parlé d'un nouveau minéral, découvert par M. *Scheerer*, appelé par lui *wœhlerite*, et qui est un silico-tantalate calcique et zirconique. Depuis lors, M. *Scheerer* (1) nous a appris que M. *Weibye* a trouvé un minéral semblable à Rödkindholmen, près de Fredrikswærn, et que M. *Scheel* a trouvé un minéral d'une nature analogue aux environs de l'usine de Barkevif, à 4 lieues de Brevig, au bord du golfe Langesundsfjorden, où il se présente en rognons assez abondants. D'après un examen préliminaire, il paraît que ce minéral est aussi un silico-tantalate, mais sans trace d'acide phosphorique ni de fluor, et qu'il est de la wœhlerite dans laquelle la zircone est remplacée par de l'oxyde ferrique.

Pyrochlore. — M. *Hermann* (2) a analysé le pyrochlore de Sibérie, et a obtenu un résultat fort différent de celui de M. *Wœhler* (Rapport, 1840, p. 137); en particulier, il y a trouvé de l'acide titanique, et prétend que M. *Wœhler* a confondu la zircone avec la thorine qui ne s'y trouve pas. Voici le résultat de M. *Hermann :*

Acide tantalique	62,25
Acide titanique	2,23
Zircone	5,57
Oxyde cérique	3,32
Oxyde lanthanique	2,00
Yttria } Oxyde manganique }	0,70
Oxyde ferrique	5,68
Chaux	13,54
Potassium } Sodium } Lithium }	3,72
Fluor	3,23
Acide tungstique	trace.
Eau	0,50
	102,74

qu'il représente par la formule $2\dot{R}^3\dddot{Ta} + \dddot{R}\dddot{Ta} + R\dddot{F}$, dans laquelle

(1) Pogg. Ann., LXI, 122.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXI, 94.

Digitized by Google

R comprend Ca, Ln et Y, $\dot{\ddot{R}}$ est $\dot{\ddot{Z}}$r, $\dot{\ddot{F}}$e et $\dot{\ddot{G}}$e, et où R représente K, Na et Li. Tout ceci n'a quelque valeur que si un examen approfondi vient le confirmer, et nous devons espérer que cela ne tardera pas.

M. *Teschemacher* (1) a montré que le microlite (Rapport 1835, p. 208, éd. s.) n'est pas autre chose que du pyrochlore.

Monazite. — M. *Hermann* (2) a aussi fait subir une correction à l'analyse de la monazite de M. *Kersten* (Rapport 1840, 137). Ce minéral se compose, d'après M. *Hermann*, de :

Acide phosphorique.	28,05
Oxyde cérique.	40,12
Oxyde lanthanique.	27,41
Chaux.	1,46
Magnésie.	0,80
Oxyde stannique.	1,75
	99,59

et de quelques traces d'oxyde manganique et d'oxyde ferrique. M. *Hermann* prétend que M. *Kersten* a envisagé comme un sel thorique l'un des sulfates lanthaniques qui est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Pour justifier M. *Kersten*, je dois dire qu'avant d'annoncer qu'il avait trouvé de la thorine, il m'envoya dans une lettre une petite quantité de la terre qu'il avait obtenue, en me priant de l'examiner. Or, je puis affirmer que l'échantillon que j'ai reçu possédait tous les caractères de la thorine, et qu'il ne contenait pas trace d'oxyde cérique ni d'oxyde lanthanique, qui était encore inconnu à cette époque.

Yttrotantalite. — M. *Hermann* (3) a fait observer en outre que la monazite et l'éschynite de Miask y sont accompagnées d'yttrotantalite. Ce dernier forme de petits grains arrondis et polis de la grosseur d'un pois, et qui présentent quelquefois des plans de cristaux ; on le trouve aussi en morceaux aplatis de 1/2 pouce carré de surface, et de 1 à 2 lig. d'épaisseur. Il a à l'extérieur un aspect terreux et brunâtre ; mais la cassure est noire, conchoïde et brillante ; il donne une poudre brune noirâtre. Pes. sp., 5,398. Dans le tube il décrépite et devient brun. Avec le sel de phosphore il donne la réaction de l'oxyde uranique. L'analyse a fourni :

(1) Phil. Mag., xxv, 233.
(2) Journ. für pr. Chem., xxxiii, 90.
(3) Journ. für pr. Chem., xxxiii, 87.

Digitized by Google

Acide tantalique.	61,33
Yttria.	19,73
Oxyde ferreux.	7,23
Oxyde manganeux.	1,00
Chaux.	2,08
Oxyde uraneux.	5,64
Zircone.	1,50
Oxyde cérique.	
Oxyde lanthanique.	
Oxyde titanique.	
Acide tungstique.	
Perte à la calcination.	1,66
	100,17

La formule qui correspond à cette composition est la même que celle de l'yttrotantalite ordinaire, savoir, $\dot{R}^3 \dddot{\bar{T}}a$.

Antimonite mercurique. — M. *Domyeko* (1) a remarqué que dans toutes les mines de mercure du Chili, le minerai de mercure est accompagné d'une gangue, formée au trois quarts de quarz, mélangé avec de l'hydrate ferrique, du cuivre carbonaté bleu, un minéral gris d'acier, à éclat métallique, qui d'après ses recherches est un fahlerz fortement mercurifère, c'est-à-dire du sulfantimonite cuivrique et mercurique, et d'une poudre fine d'un rouge pâle, que l'on envisageait comme du cinabre, mais qui, d'après son analyse, ne renferme point de soufre et est composée d'antimonite mercurique, dans lequel l'acide antimonieux est $\dddot{\bar{S}}b$. Voici le résultat de son analyse :

	D'Illapel.	De Punitagni.
Acide antimonieux, $\dddot{\bar{S}}b$.	21,2	2,8
Oxyde mercurique. . .	23,8	4,5
Oxyde ferrique. . . .	38,0	3,4
Silice.	45,0	11,2
Eau et perte.	42,0	14,0
	17,00	35,9

L'oxyde ferrique et la silice proviennent de la gangue, et cette forte proportion d'eau est due à l'hydrate ferrique et à l'eau hygroscopique.

Pharmacolite. — M. *Rammelsberg* (2) a analysé la pharmacolite de Glücksbrunn, dans la Thuringe, et a obtenu :

(1) Ann. des Mines, 4e sér., vi, 183.
(2) Pogg. Ann., lxii, 150.

Digitized by Google

Acide arsénique.	51,58
Chaux.	23,59
Oxyde ferrique et cobaltique. . .	1,43
Eau.	23,40

$= \dot{C}a^2 \dddot{\ddot{A}}s + 6\dot{H}$.

Scorodite. — M. *Damour* (1) a analysé la scorodite du Brésil et de plusieurs localités en Europe, et a trouvé pour toutes la même composition; M. *Descloiseaux* (2) a examiné leurs formes cristallines, et s'est assuré qu'elles sont les mêmes, ainsi que M. *G. Rose* l'avait montré longtemps auparavant (Rapport 1834, p. 200, éd. s.). Cette nouvelle recherche a été suscitée par l'analyse de la scorodite du Brésil que j'ai faite en 1824, qui m'avait donné un excès, et dont la dissolution dans l'acide chlorhydrique avait produit un précipité bleu par le cyanure ferrico-potassique, d'où j'avais conclu que la base devait y être contenue sous la forme de $\dot{F}e\,\dddot{F}e$; M. *Beudant* à son tour en avait fait une nouvelle espèce minérale qu'il avait appelée néoctèse. Mais M. *Damour* a trouvé d'une manière plus satisfaisante que ce minéral ne renferme pas d'oxyde ferreux, en mélangeant la dissolution chlorhydrique avec du chlorure aurique, qui n'en éprouvait pas trace de réduction. Les résultats qu'il a obtenus s'accordent, du reste, avec les miens. Voici la composition des scorodites qu'il a analysés :

	De Vaudry.	Cornouailles.	Saxe.	Brésil.
Acide arsénique. . .	50,95	51,06	52,16	50,96
Oxyde ferrique. . . .	31,89	32,74	33,00	33,20
Eau.	15,64	15,68	15,58	15,70

$= \dddot{F}e\,\dddot{\ddot{A}}s + 4\dot{H}$.

Fer arséniaté basique. — Fer résineux. — M. *Hermann* (3) a analysé la croûte dure et ocreuse qui recouvre les cristaux de béryle, de topaze et de quartz de Nertschinsk, et que l'on peut en séparer facilement. Elle constitue un arséniate ferrique basique, l'arseniksinter des Allemands, représenté par la formule $3\dddot{F}e^2 \dddot{\ddot{A}}s^3 + 4\dot{F}e + 36\dot{H}$, et qui renferme :

	Trouvé.	Calculé.
Acide arsénique. . .	48,05	48,37
Oxyde ferrique. . .	36,41	36,51
Eau.	15,54	15,12

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 406.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., x, 402.
(3) Journ. für pr. Chem., xxxiii, 950.

Digitized by Google

Or, comme il ne diffère de la scorodite que par 1 at. d'oxyde ferrique, sur 9 at. de scorodite, ce n'est qu'une analyse d'une grande exactitude qui peut décider s'il n'est point simplement de la scorodite amorphe.

Eisen sinter. — Fer résineux. — M. *Rammelsberg* (1) a analysé l'*eisensinter*, ou fer résineux de la mine de Stieglitz, à Radhausberg, dans le Gastein. Il y forme des rognons qui ressemblent, du reste, au fer résineux ordinaire ou à l'eisenpecherz. La formule en est $3\dddot{Fe}^2\dddot{S} + 5\dddot{Fe}^2\dddot{\dddot{As}} + 40\dot{H}$, et la composition centésimale :

	Trouvé.	Calculé.
Acide arsénique. . .	26,64	24,95
Acide sulfurique. . .	5,20	5,21
Oxyde ferrique. . . .	54,66	54,24
Eau.	15,47	15,60

Beudantite. — M. *Lévy* a donné le nom de beudantite à un minéral de Hornhausen dans le Nassau (Rapport 1827, p. 171, éd. s.) où l'on en trouve une variété noire et une variété verte. MM. *Damour* et *Descloiseaux* (2) ont montré par un examen chimique et cristallographique, qu'il n'est pas autre chose que du fer arséniaté cuprifère, dont la variété noire est colorée par du sulfure plombique.

Cuivre arséniaté. — Olivénite. — M. *Hermann* (3) a analysé l'olivénite de Cornouailles. Il y a trouvé 2 1/2 p. 100 d'acide phosphorique de plus que M. *v. Kobell*, et se hâte de le représenter par une nouvelle formule, qui le suppose formé d'une combinaison en proportions déterminées d'arséniate et de phosphate.

Olivénite fibreuse. — Holzkupfererz. — M. *Hermann* a aussi analysé l'olivénite fibreuse de Cornouailles, et l'a trouvée composée de :

Oxyde cuivrique.	51,03
Acide arsénique.	40,50
Acide phosphorique.	1,00
Oxyde ferreux.	3,64
Eau.	3,83

$= 4\dddot{Cu}^2\dddot{\dddot{As}} + 7\dot{Cu} + 5\dot{H}$, ce qui indique évidemment un mélange de sels basiques. Il interprète ces résultats numériques par la formule $\dddot{Cu}^3\dddot{\dddot{As}}\dot{H}^2$

(1) Pogg. Ann., lxii, 139.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., x, 73 et 77.
(3) Journ. für pr. Chem., xxxiii, 291.

Digitized by Google

$+ 3\dot{C}u4\dddot{A}s\dot{H}$, mais il est probable qu'il n'y a pas de combinaison chimique entre eux.

Érinite. — L'analyse de l'érinite de Cornouailles lui a fourni :

Oxyde cuivreux.	44,25
Oxyde ferreux.	2,92
Acide arsénique.	17,51
Phosphate aluminique 4-basique.	3,93
Eau.	31,19

d'où il calcule la formule $\dot{C}u^8\dddot{A}s + 24\dot{H}$. L'analyse a donné 0,8 p. 100 d'eau de trop, de sorte que la formule doit être remplacée par $\dot{C}u^2\dddot{A}s + 6\dot{C}u\dot{H} + 18\dot{H}$.

Liroconite. — Il a analysé en outre le liroconite bleu, et a obtenu :

Oxyde cuivrique.	36,38
Alumine.	10,85
Oxyde ferrique.	0,98
Acide arsénique	23,05
Acide phosphorique.	3,73
Eau.	25,01

Cette analyse s'accorde bien avec celle de M. le comte *Trolle Wachtmeister* lorsqu'on retranche la gangue de cette dernière (Rapport 1833, éd. s.). M. *Hermann* en représente la composition par la formule $(\dot{C}u^8\dddot{A}s + 24\dot{H}) + \dddot{A}l^2\dddot{A}s$ dans laquelle une petite quantité de $\dddot{A}l$ est remplacée par $\dddot{F}e$, et un peu de $\dddot{A}s$ par $\dddot{P}$.

Euchroite. — M. *Wœhler* (1) et M. *Kuhn* (2) ont soumis l'euchroite à une nouvelle analyse qui s'accorde avec l'ancienne de Turner (Rapport 1826, p. 214, éd. s.). Ils ont obtenu :

	M. *Wœhler*.	M. *Kuhn*.
Acide arsénique . .	33,22	34,42
Oxyde cuivrique. . .	48,09	46,97
Eau.	18,39	19,31

$= \dot{C}u^2\dddot{A}s + 2\dot{C}u\dot{H} + 5\dot{H}$.

Chaux boratée. — Dans les plaines sèches qui environnent Iquique,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 285.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 123.

Digitized by Google

dans l'Amérique méridionale, on trouve en grande abondance de petits cristaux blanc de neige, de 1/4 de pouce de longueur, de borate calcique, qui sont accompagnés de glaubérite et d'alun magnésique, dont il sera question plus bas. M. *Hayes* (1) les a analysés et y a trouvé :

Acide borique.	46,111
Chaux.	18,890
Eau.	35,000

$= \dot{C}a\,\dddot{B}o^2 + 6\dot{H}$. M. *Dana*, dans la troisième édition de sa Minéralogie, a donné un dessin des cristaux de ce minéral ; mais M. *Hayes*, par erreur, l'a attribué à ceux de la glaubérite qui l'accompagne.

MAGNÉSITE. — M. *Scheerer* (2) a fait analyser dans son laboratoire le minéral de Snarum en Norvége, dans lequel se trouvent les cristaux de serpentine, et il s'est assuré qu'il n'est point une dolomie, mais de la magnésite pure. Ces analyes ont été faites par M. *Münster* et par M. *Tœnsager* :

	M. *Münster*.	M. *Tœnsager*.
Acide carbonique. . .	52,57	52,66
Magnésie.	46,93	46.22
Oxyde ferreux . . .	0,87	1,12

Le minéral est spathique, présente les clivages de la chaux carbonatée, a une pesanteur spécifique de 3,668, et n'a été trouvé auparavant dans cette forme cristalline qu'à Ultenthal dans le Tyrol, et à Vermont dans l'Amérique septentrionale.

J'ai eu moi-même l'occasion de faire quelques expériences sur le minéral de Snarum. L'échantillon que l'on m'a envoyé est jaunâtre sale. De petits morceaux plongés dans de l'acide chlorhydrique froid de 1,13 D. ne dégagent point d'acide carbonique ; mais l'acide chlorhydrique se colore peu à peu en jaune par l'oxyde ferrique qu'il dissout, et laisse la magnésite ensuite parfaitement incolore.

Cette dernière ne doit, par conséquent, sa couleur jaune qu'à la présence d'hydrate ferrique. Entre 60 et 80° l'on aperçoit de petites bulles de gaz qui restent attachées à la surface, et qui ne s'en séparent que de loin en loin. En un mot, l'acide chlorydrique ne l'attaque que très faiblement. L'acide sulfurique dilué se comporte de la même manière. L'on a fait la même observation à l'égard de la magnésite du Tyrol. Pour dissoudre la magnésite complétement, il faut la réduire en poudre très fine et la soumettre dans cet état à une ébullition prolongée avec l'acide. Cette indif-

(1) Silliman's Amer. Journ., XLVII, 215.
(2) Nyt. Mag. for Nat. Videnskab., IV, 342.

Digitized by Google

férence à l'égard des acides n'a pas, jusqu'à présent, attiré l'attention comme elle le mérite; mais maintenant on est mieux à même de la comprendre.

Nous savons que la magnésie qui est contenue dans le périclase (Rapport 1844, p. 151) s'y trouve dans la modification isomérique que nous pouvons exprimer par $\dot{M}g\beta$ et qui possède une pesanteur spécifique plus grande, savoir, 3,75. C'est dans ce même état qu'elle se trouve dans la magnésite. Dans ces deux cas elle exige d'être réduite en poudre très fine et d'être soumise à une ébullition prolongée dans l'acide concentré pour passer, sous l'influence de l'acide, à l'état de $Mg\alpha$ et s'y dissoudre. Nous connaissons tous la rapidité avec laquelle le carbonate magnésique ordinaire se dissout avec effervescence dans les acides. La modification β se retrouve aussi, et même pas très rarement, dans la dolomie. (Voy. plus bas *Fer carbonaté.*)

Dolomie. — M. *Haidinger* (1) a décrit les cristaux et les phénomènes de réfraction de la dolomie transparente et brun pâle du Zillerthal; mais je dois renvoyer à l'original pour les détails.

Marne coniforme. — M. *Igelstrœm* (2) a analysé une marne de Gœrarp, en Scanie, qui est remarquable sous le point de vue de sa formation. Il l'a trouvée composée de :

Partie soluble dans l'acide chlorhydrique.	Acide carbonique.	41,30
	Chaux.	49,04
	Magnésie.	0,27
	Oxyde ferreux.	1,53
	Oxyde manganeux.	0,74
	Alumine.	2,46
Partie insoluble.	Acide silicique.	2,92
	Alumine.	1,56
	Magnésie.	0,03
	Oxyde ferreux.	0,01
		100,76

Fer carbonaté. — M. *Way* (3) a fait des recherches sur le fer spathique des environs de Hull, en Angleterre, qui est remarquable par la forte proportion de carbonate ferreux qu'il contient, et qui constitue un filon d'une vingtaine de pieds de large sur plus de 600 pieds de longueur. Il est compacte, noir-brunâtre, et présente les clivages du rhomboèdre, mais ils sont un peu bombés et ont un éclat nacré. Il n'est pas magnétique; pes. sp. = 3,747.

(1) Pogg. Ann., LXIII, 153.
(2) OEfversigt af K. V. Akad. Förhandl. 1844, p. 221.
(3) Phil. Mag. XXV, 129.

Digitized by Google

L'analyse de la masse a fourni :

Acide carbonique. . .	36,08	Carbonate ferreux. . .	83.60
Oxyde ferreux. . . .	50,75	Carbonate calcique. . .	7.47
Oxyde ferrique . . .	8,93	Hydrate ferrique. . .	10,01
Chaux.	4,24		
Eau.	1,08		101,08
	101,08		

La combinaison carbonatée se trouve ici, comme dans la magnésite, dans la modification β. Elle ne se dissout pas sans le concours de l'ébullition et si elle n'est pas à l'état de poudre fine. L'acide chlorhydrique dans lequel on en jette des morceaux de la grosseur d'un petit pois, en extrait tout l'hydrate ferrique dans peu de temps et plus vite encore à l'aide de la chaleur, et laisse le carbonate en poudre cristalline blanche, qui ne se dissout ensuite que lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide concentré, et même alors la dissolution s'opère très lentement.

Cette poudre est formée de petits cristaux rhomboédriques blancs et transparents qui contiennent :

Carbonate ferreux.	91,24
Carbonate calcique.	8,97
	100,21

Le périclase contient l'oxyde ferreux à l'état de $Fe\beta$; d'après ce que nous avons vu ailleurs, la même chose paraît avoir lieu avec ce carbonate, et il paraît même que la chaux a été aussi entraînée dans cette modification; car le carbonate calcique ne se sépare pas du carbonate ferreux, sous l'influence des acides.

Il est bien reconnu que la magnésie, la chaux, l'oxyde ferreux et plusieurs autres bases se trouvent dans la modification β dans plusieurs silicates; mais on pourrait attribuer cet état à celui de l'acide silicique, qui a une grande propension à affecter cet état. L'exemple du fer spathique nous montre que ces bases peuvent exister à l'état β indépendamment de l'acide silicique. Quand on calcine la chaux trop fortement, elle passe à l'état d'une modification particulière qu'on appelle *morte* et qui ne se combine pas avec l'eau pour former l'hydrate. Il vaudrait la peine d'examiner si cette chaux ne se trouve pas à l'état β.

Phosphorite. — M. *Daubenay* (1) nous a appris que la phosphorite de l'Estramadour constitue un filon très puissant qui a 16 pieds de large,

(1) L'Institut, n° 568, p. 386.

Digitized by Google

quelques milles anglais de long, et une profondeur inconnue. Il contient 80 p. 100 de phosphate calcique basique et 14 p. 100 de spath fluor. Le sel calcique est $\dot{Ca}^3 \dddot{P}$. Ce filon traverse des schistes d'ardoises.

Apathite magnésifère.—M. *Hermann* (1) a analysé une apathite magnésifère du mont Schischimsk près de Kloslusk, dans le gouvernement de Slatoust, où elle se trouve dans des schistes chloriteux. Elle y forme des prismes hexagones réguliers, blanc de lait, tantôt grands et isolés, tantôt groupés en forme d'étoile; en général, ils sont un peu délités à la surface; pes. sp. = 2,70 à 2,75. L'analyse a fourni :

Chaux.	37,50
Magnésie.	7.74
Acide phosphorique.	21,69
Acide sulfurique.	2,10
Chlore.	0,91
Fluor et perte.	2,23
Oxyde ferrique.	1,00
Matière insoluble.	9,50
	100,00

Il s'est hâté d'en faire un minéral nouveau, formé de proportions déterminées et en représente la composition par la formule $3\,\dot{Ca}^3 \dddot{P} + \dot{Mg}^3 \dddot{P}$, sans rendre compte de la manière dont 2,1 p. 100 d'acide sulfurique, 0,91 p. 100 de chlore et une quantité indéterminée de fluor s'y trouvent combinés, et sans dire un mot sur la nature de ces 9,5 p. 100 de matière insoluble qui en font partie. Ce résidu faisait-il partie de la combinaison cristallisée, et s'est-il séparé lorsqu'on a dissous le minéral dans l'acide chlorhydrique? De plus, est-ce qu'un minéral cristallisé aussi nettement peut contenir autant de gangue, qui, dans le cas qui nous occupe, est un schiste chloriteux coloré?

Alumines phosphatées. — M. *Hermann* (2) a analysé plusieurs phosphates aluminiques. 1° La turquoise bleue l'a conduit à la formule $\dddot{Al}^2 \dddot{P}^3 + 4\,\dddot{Al} + 15\,\dot{H}$.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXI, 101.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 282.

Digitized by Google

	Trouvé.	Calculé.
Alumine	47,45	46,89
Acide phosphorique. .	23,34	32,57
Eau.	18,18	20,54
Oxyde cuivrique. . .	2,02	
Oxyde manganique. .	0,50	
Oxyde ferrique. . . .	1,10	
Phosphate calcique . .	3,41	
	100,00	

Il ne s'est fait aucun scrupule d'adopter cette formule, qui suppose 6 3/4 p. 100 d'acide phosphorique de plus que l'analyse n'en a fourni.

2° La turquoise verte a donné :

Alumine.	50,755
Acide phosphorique.	5,640
Eau.	18,125
Oxyde cuivrique	1,420
Oxyde ferrique.	1,100
Oxyde manganique.	0,600
Silice.	4,260
Phosphate calcique.	18,100.
	100,000

3° Un phosphate aluminique qui se trouve dans les mines de Nischnei-Tagilsk, dans des crevasses de grès et de schiste argileux, où il recouvre la gangue de lames cohérentes et scintillantes, qui se détachent facilement.

Elles sont cristallines, d'une couleur verte plus ou moins foncée et demi-transparentes; quelquefois on en trouve qui sont transparentes et qui paraissent être des prismes hexagones; pes. sp. = 2,46. L'analyse a produit :

Alumine	38,47
Acide phosphorique.	29,03
Eau.	27,50
Oxyde ferrique et manganique. .	1,20
Oxyde cuivrique.	0,80
Phosphate calcique et gangue. . .	3,00

Il en déduit la formule $\dddot{A}l^6 \dddot{P}^3 + 24\dot{H}$, bien que l'analyse ait donné 2 p. 100 d'alumine et 1 $\frac{1}{4}$ p. 100 d'eau de moins que cette formule n'en exige, et considère ce minéral comme une espèce nouvelle qu'il appelle *fischérite*, en l'honneur du zoologiste Fischer de Waldheim.

Digitized by Google

4° La péganite de Langenstrigis en Saxe (Rapport 1831, p. 206, éd. s.) a donné :

Alumine.	44,49
Acide phosphorique.	30,49
Eau.	22,82
Matières étrangères.	2,20

Il la représente par la même formule avec 18 at. d'eau. L'analyse a fourni 8 p. 100 d'alumine de plus, et 3 p. 100 d'acide phosphorique de moins que M. *Erdmann* n'en avait obtenu du même minéral. Lequel des deux a raison ?

5° La wawellite de Zbirow, près de Béraun, en Bohême, contient :

Alumine.	36,39
Acide phosphorique.	34,29
Acide fluorhydrique.	1,78
Oxyde ferrique.	1,20
Eau.	26,34

La formule qu'il en donne est $(\dddot{\mathrm{Al}} + 3\mathrm{F}\dot{\mathrm{H}}) + 6\,(\dddot{\mathrm{Al}}^4\,\dddot{\mathrm{P}}^3 + 18\,\dot{\mathrm{H}})$, c'est-à-dire du fluorhydrate aluminique combiné avec du phosphate aluminique basique. On ne conçoit pas bien la raison qui lui a fait admettre un fluorhydrate, puisqu'il est suffisamment reconnu que des sels de ce genre n'existent pas. Si l'on ramène sa formule à contenir du fluorure aluminique, elle diffère de la mienne, en ce qu'elle ne suppose que moitié moins de ce corps que la mienne, qui est $\mathrm{Al}\,\mathrm{F}^3 + 3\,(\dddot{\mathrm{Al}}^4\,\dddot{\mathrm{P}}^3 + 18\,\dot{\mathrm{H}})$. Mon analyse a cependant donné plus de fluor que la sienne, bien qu'elle n'en ait certainement pas donné la quantité nécessaire pour satisfaire exactement à la formule; mais nous savons, d'après les analyses de topazes de M. *Forchhammer*, que rien n'est plus difficile, dans des analyses de ce genre, que de pouvoir doser tout le fluor qui se trouve dans le minéral.

Cuivre phosphaté. — M. *Kuhn* (1) a analysé quelques phosphates cuivriques.

1° Cuivre phosphaté de Libethen :

Oxyde cuivrique.	66,94
Acide phosphorique.	29,44
Eau.	4,05

$= \dot{\mathrm{Cu}}^2\,\dddot{\mathrm{P}} + 2\,\dot{\mathrm{Cu}} + \dot{\mathrm{H}}$, ou bien $= \dot{\mathrm{Cu}}^4\,\dddot{\mathrm{P}} + \dot{\mathrm{H}}$.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 120.

Digitized by Google

2° Cuivre phosphaté fibreux, qui se sépare en écailles concentriques, de la même localité :

Oxyde cuivrique.	69,61
Acide phosphorique.	24,13
Eau.	6,26

$= \dot{C}u^2 \dddot{P} + 3\dot{C}u + 2\dot{H}$, ou bien $= \dot{C}u^5 \dddot{P} + \dot{H}^2$.

3° Cuivre phosphaté de Rheinbreitenbach, appelé phosphorocalcite, cristallisé confusément :

Oxyde cuivrique.	68,87
Acide phosphorique.	21,41
Eau.	8,59

$= \dot{C}u^2 \dddot{P} + 4\dot{C}u + 3\dot{H}$, ou bien $= \dot{C}u^6 \dddot{P} + \dot{H}^3$.

Quand on compare ces formules les unes avec les autres, il semble qu'elles contiennent toutes du phosphate cuivrique basique combiné avec de l'hydrate cuivrique ; l'on a en effet :

$$1 = \dot{C}u^3 \dddot{P} + \dot{C}u\,\dot{H}$$
$$2 = \dot{C}u^3 \dddot{P} + 2\dot{C}u\,\dot{H}$$
$$3 = \dot{C}u^3 \dddot{P} + 3\dot{C}u\,\dot{H}$$

Gypse. — M. *Deseloizeaux* (1) a fait une étude approfondie des formes cristallines du gypse, dont on trouvera les détails dans son Mémoire.

Aluminite. — M. *Marchand* (2) a analysé plusieurs aluminites. Pour celle de Halle, qui est connue depuis longtemps, il a trouvé la même composition que celle qui est indiquée par l'ancienne formule $= \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 2\dddot{Al}\dot{H}^3 + 21\dot{H}$ ou bien $\dddot{Al}\dddot{S} + 9\dot{H}$.

En creusant une cave chez M. *Pressler*, sur une éminence au midi de Halle, on a trouvé une autre aluminite, qui est composée de :

Alumine.	36,0
Acide sulfurique.	17,0
Eau.	47,2

$= \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 4\dddot{Al}\dot{H}^3 + 24\dot{H}$, ou bien $\dddot{Al}^5\dddot{S}^3 + 36\dot{H}$.

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 53.
(2) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 6.

Digitized by Google

Dans la même localité, on en a trouvé une seconde qui a fourni :

Alumine.	39,50
Acide sulfurique.	11,45
Eau.	48,80

M. *Marchand* représente cette composition centésimale par la formule $\dddot{Al}^5\dddot{S}^2 + 36\dot{\bar{H}}$; mais si l'on jette un coup d'œil sur la formule qu'on obtient en y supposant le sel neutre combiné avec l'hydrate de la base, savoir, $2\dddot{Al}\dddot{S}^3 + 13\dddot{Al}\dot{\bar{H}}^3 + 69\dot{\bar{H}}$, on aperçoit sans peine qu'on a analysé un mélange ; et, en effet, le résultat calculé de la formule de M. *Marchand* ne s'accorde pas d'une manière satisfaisante avec le résultat de l'analyse.

M. *Steinberg* (1) a décrit une autre aluminite, trouvée aussi près de Halle, en faisant des excavations à une centaine de pas au midi de la ville. Elle était blanche et devenait jaunâtre quand on l'humectait.

Voici le résultat de l'analyse :

Alumine.	36,17
Acide sulfurique.	14,54
Eau.	49,03

$= \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 5\dddot{Al}\dot{\bar{H}}^3 + 30\dot{\bar{H}}$, ou bien $\dddot{Al}^2\dddot{S} + 15\dot{\bar{H}}$.

M. *Marchand* a trouvé que ces aluminites perdent à 100° exactement la moitié de l'eau qu'elles contiennent, lors même que le nombre d'atomes d'eau est impair. Ceci semblerait plutôt prouver qu'une grande partie de l'eau indiquée dans les formules est de l'eau hygroscopique, et que cette dernière persiste même à 100° en partie dans le minéral.

Alun magnésique, pickeringite. — Dans les plaines d'Inique, dans le Pérou méridional, on trouve parmi plusieurs sels, tels que la glaubérite, la magnésie boratée et autres, un sel cristallisé en fibres parallèles, qui se laisse facilement partager parallèlement aux fibres, et auquel on a donné le nom de *pickeringite.* M. *Hayes* (2) l'a analysé et l'a trouvé composé de :

Acide sulfurique.	36,322
Alumine.	12,130
Magnésie.	4,682
Oxyde ferreux et manganeux. .	0,430
Chaux.	0,126
Acide chlorhydrique.	0,604
Eau.	45,450
	99,744

(1) Journ. für pr. Chem., XXXII, 495.

(2) Silliman's Amer. Journ., XLVII, 360.

Digitized by Google

$= \dot{M}g\dddot{S} + \dddot{Al}\dddot{S}^3 + 22\dot{H}$. Quand les aluns ont la forme octaédrique, ils contiennent 24 at. d'eau. Mais comme l'on sait qu'ils peuvent perdre des quantités d'eau déterminées dans des circonstances déterminées, il est possible que cette diminution d'eau dans celui-ci soit due à la forme fibreuse. L'alun magnésique d'Afrique qui a été analysé par M. *Stromeyer* contenait 45,74 p. 110 d'eau, mais 1/3 de la magnésie était remplacé par de l'oxyde manganeux.

Brochantite et krisuvigite. — M. *Rammelsberg* (1) a fait observer qu'en calculant exactement l'analyse de la brochantite de M. *Magnus* (Rapport 1829, p. 193, éd. s.), après en avoir retranché la gangue, on n'obtient pas la formule $\dot{C}u^3\dddot{S} + 3\dot{H}$, qui est celle qui avait été admise, mais $\dot{C}u^4\dddot{S} + 3\dot{H}$, ou bien $\dot{C}u\dddot{S} + 3\dot{C}u\dot{H}$. En faisant la même opération à celle de la krisuvigite (Rapport 1843, p. 148) on arrive à la même formule.

Chlorure et bromure argentique. — M. *Domeyko* (2) a montré que le chlorure argentique de Chanareillo, dans le Copiapo, est mélangé avec du bromure argentique en proportions variables entre 1/3 et la moitié. Il n'a jamais pu découvrir trace d'iode dans ce chlorure argentique bromifère.

Iodure argentique. — En revanche, à douze milles à l'est de Coquimbo, dans les Algodones, à un endroit nommé Rineon de Laya, on a trouvé dans un filon d'argent de l'iodure argentique parfaitement pur, qui ne contient ni brome ni chlore. Il se présente en petites parcelles, tantôt jaune de soufre, tantôt un peu verdâtres; on le trouve aussi, mais plus rarement, en ramifications irrégulières. Il est demi-transparent, et point mou comme l'argent corné, car on peut le réduire en poudre; pes. sp., 5,504. Il fond dans la flamme d'une bougie. Le procédé de l'amalgamation n'en sépare l'argent que très incomplétement.

Résine fossile. — Piauzite. — M. *Haidinger* (3) a décrit une résine fossile d'une mine de lignite à Piauze, au nord de Neustadt, à laquelle il a donné le nom de *piauzite*. Elle forme dans le lignite des ramifications qui ont jusqu'à 10 pouces de puissance.

Elle est d'un brun noir, amorphe, raie brun-jaunâtre, en lames minces faiblement demi-transparentes; cassure conchoïde incomplète et de peu d'éclat, dureté 1,5; pes. sp., 1,22. Elle se laisse écraser entre les doigts; elle fond à 315°, se laisse allumer, brûle avec une flamme très fuligineuse et laisse un résidu de 5,96 p. 100 de cendres. L'esprit de vin ne a dissout qu'imparfaitement; mais elle se dissout mieux dans l'alcool anhydre, et très bien dans l'éther et dans la potasse caustique. Elle dé-

(1) Pogg. Ann., LXII, 138.
(2) Annales des Mines, 4e sér., IV, 153.
(3) Pogg. Ann., LXII, 275.

Digitized by Google

compose l'acide nitrique fumant et en est colorée en brun jaunâtre. A la distillation sèche elle produit une huile jaunâtre et acide.

PIERRES MÉTÉORIQUES. — Près du village de Kleinwenden, dans le district de Nordhausen, il est tombé, le 16 septembre 1843, par un temps clair et avec une forte détonation, une pierre météorique pesant 6 livres, que M. *Rammelsberg* (1) a analysée d'une manière très intéressante. Elle contenait :

Soufre.	2,09
Phosphore.	0,02
Fer.	23,90
Nickel.	2,37
Étain.	0,08
Cuivre.	0,05
Oxyde chromique	0,62
Acide silicique	33,03
Magnésie.	23,64
Oxyde ferreux.	6,90
Alumine.	3,75
Chaux.	2,83
Oxyde manganeux.	0,07
Potasse.	0,38
Soude.	0,28
	100,01

D'après une recherche que M. *Rammelsberg* a faite sur cette pierre, en la considérant comme un mélange de minéraux différents, il l'a trouvée composée de :

Fer niccolé.	22,904
Fer chromé.	1,040
Pyrite magnétique Fe.	5,615
Olivine.	38,014
Labrador.	12,732
Augite.	19,704

et chacun de ces éléments pris séparément est formé :

Le *fer niccolé* de :

Fer.	88,980
Nickel cobaltifère.	10,351
Étain.	0,349
Cuivre.	0,213
Phosphore.	0,107

résultat qui s'accorde parfaitement bien avec celui du fer de Pallas et du fer de l'Ellenbogen.

(1) Pogg. Ann., LXII, 449.

Digitized by Google

Le *fer chromé* de :

Oxyde chromique.	59,85
Oxyde ferreux.	27,93
Magnésie.	12,22

La *pyrite magnétique* est Fe.

L'*olivine* de :

Acide silicique.	39,60
Magnésie.	47,37
Oxyde ferreux.	10,72
Oxyde manganeux.	0,19
Chaux.	2,12

Le *labrador* de :

Acide silicique.	16,282
Alumine.	9,077
Chaux.	3,843
Potasse.	0,921
Soude.	0,708
	30,831

L'*augite* de :

Acide silicique.	54,64
Magnésie.	23,69
Oxyde ferreux.	19,66
Chaux.	2,01

La nature de ces deux derniers, qui sont restés mélangés ensemble, après avoir décomposé la partie non magnétique et l'avoir traitée par l'acide chlorhydrique, offre moins de sécurité. Il est arrivé à ces résultats en supposant que la partie insoluble dans l'acide chlorhydrique contenait encore 21,63 p. 100 d'olivine, sur lesquels l'acide n'exerçait plus d'action. Si l'on retranche cette olivine, l'on peut grouper les éléments restants de manière à avoir 80,831 p. 100 de labrador et 47,351 d'augite. Il est évident qu'on ne peut se tirer d'affaire qu'au moyen d'une hypothèse de ce genre; mais l'on comprend aussi que la partie insoluble pouvait être un mélange de minéraux d'une autre composition, et que les éléments de l'olivine qu'on en a retranchés pouvaient en constituer une partie essentielle.

Malgré cette imperfection inévitable, cette analyse de pierre météorique est la plus complète qui ait été faite jusqu'à ce jour.

Digitized by Google

Fer météorique de Grasse. — M. *de Luynes* (1) a examiné un fer météorique, sous le nom de fer météorique de Grasse, dont l'historique n'est pas indiqué et m'est inconnu ; il y a trouvé 87,63 p. 100 de fer, 17,37 de nickel et des traces de cuivre et de manganèse, mais point de cobalt.

Apatite dans une pierre météorique. — M. *Shepard* (2) annonça, il y a quelques années, qu'il avait trouvé du phosphate calcique dans une pierre météorique tombée à Richmond, dans la Virginie, et comme, depuis lors, il s'est élevé quelque doutes à cet égard, il a cherché à éclaircir le fait d'une manière incontestable. Il n'est ni impossible ni invraisemblable que son assertion ne soit vraie, puisque les pierres météoriques contiennent du phosphore et de la chaux, toutefois sous une autre forme; mais il est à regretter que la preuve qu'il a choisie pour le démontrer ne soit pas décisive. Il a employé, en effet, un de ces grains jaunes, qu'il considère comme de l'apatite, et qui sont gros comme une demi-tête d'épingle, l'a écrasé, l'a chauffé ensuite avec du potassium, et a jeté de l'eau sur le produit, qui a degagé l'odeur de l'hydrogène phosphoré. Cette preuve est de nature à ne convaincre que celui qui a senti cette odeur ; car l'odeur désagréable du gaz qui se dégage dans pareille occasion peut être, suivant une personne, celle de l'hydrogène phosphoré, et suivant une autre, celle d'un autre corps. S'il avait fait l'essai au chalumeau, et qu'il eût obtenu une petite boule fondue de phosphure de fer, il aurait convaincu tout le monde.

Roches. — Schiste alumineux. — M. *H. Pleischl* (3) a analysé le schiste alumineux sur lequel Prague est bâtie. Il y a trouvé :

		Oxygène.
Acide silicique.	67,50	35,073
Alumine.	15,89	
Oxyde ferrique.	5,85	9,244
Oxyde manganique.	0,08	
Strontiane.	0,30	
Chaux.	2,24	
Magnésie.	3,67	2,843
Potasse.	1,23	
Soude.	2,11	
Acide phosphorique. . . .		
Fluor.	1,13	
Perte.		

Le rapport de l'oxygène des bases montre que la majeure partie des minéraux dont le mélange pulvérulent et durci constitue ce schiste alumi-

(1) Ann. des Mines, 4e sér., v, 161.
(2) Silliman's Amer. Journ., xlii, 102.
(3) Journ. für pr. Chem., xxxi, 45.

Digitized by Google

neux, sont des combinaisons analogues au feldspath $\dot{R}\,\dddot{Si} + \dot{R}\,\dddot{Si}^3$, bien qu'il s'y trouve de petites paillettes de mica, visibles à l'œil nu, mais qu'on ne peut pas séparer par des moyens mécaniques.

Nous possédions auparavant plusieurs analyses de schistes alumineux qui ne présentent pas ce rapport exact de l'acide silicique, et qu'on peut en conséquence supposer mélangés avec de l'oligoclase, du labrador, de l'augite, de l'amphibole, etc., etc. Ce n'est pas la quantité centésimale de chacune des terres prises isolément qui caractérise le schiste alumineux, mais la structure qui résulte d'un mélange pulvérulent qui s'est durci, et a passé à l'état de roche ; la composition centésimale doit donc varier constamment, suivant les minéraux dont la poudre a concouru à les former originairement. Le fait observé et défendu avec tant de persévérance par quelques géologues, que les schistes présentent quelquefois des points de cristallisation qui semblent indiquer un commencement de transformation à l'état de roche cristalline, s'explique d'après cette manière de voir, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à une métamorphose alchimique ; les parties semblables se réunissent pour former des centres de cristallisation plus grands et composés de mélanges.

Le fluor et l'acide phosphorique que M. *Pleischl* y a trouvé ont été découverts à l'aide du chalumeau. Il est bien possible que si l'on s'était donné la peine de les séparer quantitativement on en eût trouvé une plus forte proportion.

Concrétion dans le schiste alumineux. — M. *Kersten* (1) a examiné des concrétions en forme de rognon dans cette espèce de schiste alumineux qu'on a appelé en Allemagne *fruchtschiefer*. Ces concrétions ont un grain fin, une cassure scintillante, et se réduisent sans peine en une poudre brun-jaunâtre. Elles adhèrent fortement au schiste. L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne les décomposent qu'imparfaitement. D'après l'analyse, elles sont composées de :

		Oxygène.
Acide silicique. . . .	42,50	22,07
Alumine.	22,30	10,38
Oxyde ferreux	18,00	5,99
Oxyde manganeux. . .	3,60	
Magnésie.	3,10	
Potasse.	trace.	
Eau.	10,00	
	99,50	

Une partie du fer s'y trouve à l'état d'oxyde ferrique, de sorte que la composition peut s'exprimer par la formule $\dot{R}^3\,\dddot{Si}^2 + 2\dot{Al}\,\dddot{Si}$, plus de

(1) Journ. für pr. Chem., xxxi, 103.

Digitized by Google

l'eau, qui représente la composition dominante des minéraux qui s'y trouvent mélangés.

THONSTEIN. — Dans le rothe todte liegende des environs de Schemnitz, de Bade, de la Forêt-Noire, et de Botzen, dans le Tyrol méridional, l'on trouve des couches puissantes de la roche que les géologues allemands appellent *thonstein*, ou argile durcie. M. *Schaffhaütl* (1) en a analysé un échantillon de Meissen qui était à grain fin, à cassure terreuse, et d'un blanc jaunâtre comme la craie. Chauffé au chalumeau, il devenait brillant, presque cristallin et d'un blanc laiteux. A un bon feu, il fondait et se réduisait en une perle laiteuse. L'analyse a fourni :

Acide silicique.	76,45	
Alumine.	14,88	
Oxyde ferrique.	0,90	avec un peu de mangan.
Potasse.	6,60	
Eau.	0,93	
	99,76	

M. *Schafhaütl* traduit ce résultat par la formule $6(\dot{K}\,\dddot{Si} + \dddot{Al}\,\dddot{Si}^3)$ $(\dddot{Fe}\,\dddot{Si} + 6\dddot{Al}\,\dddot{Si}^6)$. Considérer une roche comme un corps dont on peut représenter la composition par une formule n'est pas une idée juste, et cette formule pèche en outre contre la théorie, en ce qu'elle attribue un excès d'acide silicique à l'alumine, tandis que des bases plus puissantes peuvent s'en emparer. M. *Schafhaütl* a aussi attiré l'attention sur l'analogie de composition que présente le thonstein et le weisstein.

SALZTHON. — ARGILE SALIFÈRE. — Le même chimiste (2) a aussi analysé le *salzthon* ou argile salifère, qui constitue une masse terreuse argileuse, et d'un gris clair, dans le Haselgebirge, qui fait partie de la formation saline des Alpes. Après avoir enlevé le gypse par des lavages à l'eau distillée, elle contenait :

Acide silicique. . .	45,50	$\dddot{Al}\,\dddot{Si}^3$	60,50
Alumine.	15,00		
Acide carbonique. .	13,73	$\dot{Mg}\,\ddot{C}$	26,56
Magnésie.	12 83		
Fer.	6,900	$\dot{Fe}, \dot{Mn}$	9,38
Manganèse. . . .	0,270		
Soufre.	2,210		
Bitume.	2,350		2,35
Sel marin. . . .	1,060		1,06
	99,85		

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 256.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 206.

Digitized by Google

Il est probable que cette analyse n'a pas été interprétée d'une manière exacte. Si ce minéral, après le lavage à l'eau, contenait du chlorure sodique, il devait aussi contenir un sulfate qui, par la calcination en présence de bitume, a été réduit et a donné lieu aux sulfures métalliques qui ont été trouvés; car le terme Fe ne peut pour ainsi dire pas exister dans une roche qui est toujours humide par sa situation et pénétrée d'air en vertu de sa nature poreuse. Ce minéral contenait vraisemblablement du sulfate ferrique basique; car il faut observer qu'avant la calcination, le minéral se décomposait avec dégagement d'acide carbonique, sans mélange d'hydrogène sulfuré.

Schiste alunifère. — M. *Forchhammer* (1) a étudié la formation e la composition du schiste alunifère. Celui de Bornholm contient :

Acide silicique.	59,86
Alumine.	15,89
Potasse.	3,72
Chaux.	0,99
Magnésie.	1,68
Carbone.	8,65
Soufre.	0,82
Fer.	0,50
Eau.	6,90
Oxygène, nitrogène, phosphore. .	—
	99,01

La conséquence rationnelle qu'on peut tirer de cette analyse est que le schiste alunifère est formé principalement d'un minéral pulvérulent analogue au feldspath, mélangé avec de l'argile, c'est-à-dire un silicate aluminique, avec des débris de corps organiques convertis en masse charbonnée, et avec un peu de sulfure de fer résultant de l'action de la masse organique putrescente sur les sulfates. M. *Forchhammer* a essayé de prouver que cette formation a été engendrée au fond de la mer par des algues, et qu'elle continue à se former aujourd'hui. Dans ce but, il a analysé les cendres des algues, qui en fournissent 10 à 35 p. 100; elles sont composées de sulfates, de phosphates et de chlorures potassique, calcique, sodique et magnésique (pas de fer?), et d'acide silicique. Les algues mortes éprouvent d'abord une espèce de fermentation vineuse, puis la fermentation putride qui engendre la pyrite de fer. Si maintenant l'on suppose que de l'argile vienne se mélanger avec ces restes organiques, ces éléments subissent une permutation, le mélange se durcit et engendre le

1) Oversigt over det K. Danske Vidensk. Selsk. Forhandlinger 1844, p. 91.

Digitized by Google

schiste alunifère. Il est possible qu'une opération de ce genre ait eu lieu avant la période où s'est formé le calcaire de transition; mais ce n'est que par de nouvelles et de nombreuses observations que nous pourrons savoir définitivement si cette opération continue encore aujourd'hui ou non.

ACIDE PHOSPHORIQUE DANS DES ROCHES PRIMITIVES. — M. *Fownes* (1) a remarqué qu'en traitant par de l'acide chlorhydrique le kaolin de Dartmoor, qu'on obtient du granite délité par la lévigation, et plusieurs roches volcaniques différentes tant anciennes que modernes, on peut en extraire une quantité suffisante d'acide phosphorique pour pouvoir l'isoler et le reconnaître à ses propriétés.

(1) Edinb. new Phil. Journal, XXXVII, 294.

Digitized by Google

CHIMIE VÉGÉTALE.

Ouvrages de chimie végétale. — M. *Mulder* a commencé à publier une *Chimie physiologique* (1) qui paraît par cahier, et qui se publie simultanément en allemand (2). C'est un excellent ouvrage, dans lequel l'auteur s'efforce de ne pas dépasser les limites fixées par des expériences d'une sûreté reconnue, quand il s'agit d'explications, et sous ce point de vue il est bien différent des physiologies de probabilités. Tandis que ces dernières s'occupent à faire des lois pour les phénomènes chimiques de la nature vivante, dont elles déduisent ensuite les détails, M. *Mulder* suit la route opposée, qui est plus longue, mais plus sûre, et qui consiste à étudier les détails avec une grande exactitude, pour arriver ainsi pas à pas à des opinions plus générales sur les lois qui dominent ces phénomènes, et en ayant l'attention constamment dirigée sur la limite au-delà de laquelle le voile doit rester baissé. Nous ne pouvons pas espérer de voir complétement disparaître le voile, mais ce n'est certainement que par ce moyen que nous arriverons à des connaissances exactes.

M. *Boussingault* a publié un *Traité de chimie appliquée à l'agriculture.* Je n'ai pas encore été à même de le parcourir; mais nous devons nous attendre à y trouver des notions aussi parfaites que celles que nous avons été habitué à recevoir de l'auteur, qui est aussi distingué comme chimiste qu'expert en matière d'agriculture.

M. *Gerhardt* a fait paraître le premier volume d'un *Précis de chimie*

(1) Proeve eener algemene physiologische Scheikunde, 1844. Rotterdam, Kramers.

(2) Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie, von G. J. Mulder; avec des additions de l'auteur pour l'édition allemande, 1844. Braunschweig, Wieweg und Sohn.

Digitized by Google

organique (1). Cet ouvrage a de l'intérêt pour ceux qui désirent acquérir une connaissance exacte de la nouvelle école française, et en particulier des opinions théoriques propres à l'auteur sur la nature des combinaisons organiques (2). M. *Gerhardt* publie en outre, de concert avec M. *Laurent*, un ouvrage mensuel (3), qui a commencé au mois de janvier de cette année, et dont le but est, conformément à la préface, de faire opposition et de protester contre le changement que je me permets de faire, dans mes Rapports annuels, à l'égard des opinions théoriques de la nouvelle école française. Le but est excellent, car le frottement réciproque des idées fait presque toujours ressortir la vérité avec plus d'éclat, et le lecteur peut le remarquer quand même l'auteur ne le reconnaît pas toujours.

M. *Buys-Ballot* a publié des tableaux (4) qui contiennent une exposition de la composition élémentaire de tous les corps qui ont été analysés jusqu'à ce jour.

L'ordre qu'il a suivi est le nombre d'atomes de carbone contenus dans le poids atomique admis; quand le nombre d'atomes de carbone est le même, c'est celui de l'hydrogène qui détermine le rang, et quand le nombre d'atomes d'hydrogène est aussi le même, c'est le nombre d'atomes de l'oxygène, du chlore ou du nitrogène qui sert à fixer l'ordre. Il est donc très facile de trouver le corps que l'on cherche lorsqu'on connaît la formule de l'atome composé. Le coup d'œil que présentent ces tableaux est très intéressant.

De l'air contenu dans les plantes et de la modification qu'il éprouve par la lumière solaire. — MM. *Calvert* et *Fernand* (5) ont communiqué les résultats généraux d'une recherche qu'ils ont faite sur l'air qui est renfermé dans les plantes; dans les gousses ou capsules de fruits et dans les tiges en forme de tubes. Ils ont employé pour

(1) Paris, Fortin Masson, 1844-1845.

(2) M. *Dumas* s'est exprimé sur cet ouvrage de la manière suivante à l'Académie des Sciences de Paris : « Il contribuera certainement beaucoup à propager les idées que mon enseignement cherche à répandre. » Ceci prouve que les idées dominantes dans l'ouvrage sont principalement celles de M. *Dumas*.

(3) Comptes-rendus mensuels des travaux chimiques de l'étranger, ainsi que des laboratoires de Bordeaux et de Montpellier, Bœhm. — Depuis septembre 1844, ces *Comptes-rendus* ont été réunis au *Journal de Pharmacie et de Chimie*.

(4) Repertorium corporum organicorum, quæ secundum atomisticam, proceniticam et relativam compositionem, annotatis proprietatibus physicis et præcipuis, e quibus cognoscantur, fontibus, in ordinem disposita addita præfatione Clar. G. J. Mulder, collegit et tabulis exhibuit C. H. D. Buis Ballot. 1844. Utrecht, Van Dorpt.

(5) Ann. de Chim. et de Phys., xi, 477.

Digitized by Google

leurs expériences l'air contenu dans la gousse du baguenaudier, *colutea arborescens*, sans la détacher de la plante, et l'ont examiné à des périodes différentes. Cet air était de l'air atmosphérique mélangé avec une forte proportion de gaz acide carbonique, c'est-à-dire 1,42 à 2,942 p. 100. L'oxygène variait entre 19,30 et 21,293. La lumière directe du soleil et la lumière diffuse exerçaient une influence déterminée sur les proportions de ce mélange. La quantité d'acide carbonique était la plus forte pendant la nuit lorsque l'oxygène était réduit au minimum ; mais aux premiers rayons du soleil levant, l'acide carbonique diminuait rapidement, et l'oxygène augmentait au-delà de la proportion contenue dans l'air atmosphérique ordinaire. Par un ciel couvert, l'acide carbonique diminuait moins, et l'oxygène augmentait beaucoup moins aussi. Citons un des exemples pour fixer les idées : l'air de la gousse contenait, par un soleil de midi, 21,246 p. 100 d'oxygène, et 2,406 pour 100 de gaz acide carbonique ; par un ciel couvert, 20,595 p. 100 d'oxygène et 2,475 d'acide carbonique, et la nuit 19,257 d'oxygène et 2,942 de gaz acide carbonique.

L'air contenu dans les tiges tubulaires est d'une autre nature ; il renferme beaucoup plus d'acide carbonique, entre 2,5 et 4,6 p. 100, et moins d'oxygène que l'air atmosphérique (le minimum 18,691 se rencontrait dans l'*arundo donax* avec le maximum d'acide carbonique) ; les proportions changent à la lumière diffuse, mais entre des limites plus resserrées que dans la gousse demi-transparente ; et cette variation ne dépend pas uniquement de l'influence de la lumière, car l'on a observé que l'oxygène et l'acide carbonique augmentaient tous deux simultanément pendant la nuit dans l'intérieur de ces tiges. Ils ont aussi remarqué que l'air dans ces tiges creuses contenait de l'ammoniaque dont la quantité était plus considérable de jour que de nuit.

DÉGAGEMENT D'OXYGÈNE, SOUS L'INFLUENCE DE LA LUMIÈRE, PAR LES PARTIES VERTES DES PLANTES, SANS LA PRÉSENCE D'ACIDE CARBONIQUE. — M. *Schultz* (1) a décrit des expériences très intéressantes sur l'oxygène dégagé au soleil pendant la journée, par les parties vertes de plantes plongées dans de l'eau privée d'air et d'acide carbonique, mais mélangée avec 1/500 d'un acide minéral, comme l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, ou avec un acide végétal comme l'acide citrique, l'acide tartrique, l'acide lactique, l'acide malique, l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide tannique, ou bien avec une substance indifférente, telle que le sucre de raisin, le sucre de canne, le sucre de lait ou une décoction d'humus. Cet oxygène était quelquefois mélangé avec un peu d'acide carbonique. La quantité d'acide carbonique employée était de 40 onces, et les

(1) Die Entdeckung der wahren Pflanzennahrung, mit Aussicht zu einer Pflanzenphysiologie, von C. H. Schultz, 1844. Berlin, Hirschwald, p. 25-51.

Digitized by Google

parties vertes, prises à différentes plantes, montaient à une demi-once ou à une once. Au moyen de cela, il obtenait entre 4 et 9 pouces cubes d'oxygène au bout de 8 à 10 heures d'exposition au soleil, qui était de temps en temps intercepté par des nuages passagers.

Il a observé que les sels neutres de soude qu'il a employés n'exercent aucune action, mais les sels acides tels que la crème de tartre, contribuent au dégagement d'oxygène. Ses expériences ont prouvé que le corps qui détermine le dégagement d'oxygène disparaît de la liqueur, sinon après un jour d'exposition au soleil, du moins si l'on continue l'expérience avec de nouvelles plantes.

Dans le courant de cet été ces expériences seront certainement répétées par d'autres chimistes, et si les opérations de M. *Schultz* se trouvent être exactes, elles seront une des découvertes les plus importantes dans la physiologie végétale, en nous apprenant que le dégagement d'oxygène des parties vertes est une excrétion par laquelle les plantes séparent de l'oxygène des matières qu'elles ont absorbées ou qu'elles absorbent, pour en former les substances moins oxygénées qui leur sont nécessaires.

En attendant, les expériences que M. *Boussingault* (1) a encore pu achever l'automne dernier, n'ont pas paru confirmer les données de M. *Schultz*. Il est vrai qu'elles n'ont été entreprises qu'au mois de novembre, où le soleil est naturellement bien plus faible, mais cependant suffisant pour dégager de l'oxygène, lorsque les parties vertes plongent dans de l'eau contenant de l'acide carbonique en dissolution.

Influence des différents rayons sur les plantes. — Dans le Rapport précédent (p. 1), j'ai mentionné les expériences de M. *Draper* sur l'action qu'exercent les différents rayons du spectre sur les plantes vivantes. M. *Gardener* (2) a fait des essais du même genre, à ce qu'il paraît avec un grand soin, et qui confirment l'observation de M. *Draper*, que ce sont les rayons jaunes et les rayons verts qui exercent l'action la plus prononcée sur les plantes. Mais, tandis que M. *Draper* plaçait le maximum d'action sur la limite entre le jaune et le vert, M. *Gardener* a trouvé qu'il est situé au centre du jaune. Pour déterminer l'intensité de l'action, M. *Gardener* s'est servi de jeunes plantes de navets, de quelques pouces de hauteur, incolores et élevées dans l'obscurité, et marquait l'endroit où la chlorophylle se formait le plus vite et en plus grande abondance. Il a trouvé que la décomposition de l'acide carbonique se comporte de la même manière. Les nombres qui suivent représentent les rapports d'intensité des rayons :

(1) L'Institut, n° 568, p. 381.
(2) Silliman's Amer. Journ., XLVI, 1, et Phil. Mag., XXIV, 1.

Digitized by Google

Rouge.	0,000
Milieu de l'orange. . . .	0,777
Milieu du jaune.	1,000
Milieu du vert.	0,583
Milieu du bleu.	0,100
Limite du bleu.	0,000

Plusieurs expériences dans lesquelles il a intercepté les rayons calorifiques et les rayons chimiques, les premiers par le passage au travers d'une dissolution de bichromate potassique, les seconds par une solution de cyanure ferrico-potassique, ont prouvé que c'est la partie lumineuse des rayons qui est réellement active et engendre la chlorophylle, et que cette opération est toujours proportionnelle à l'intensité lumineuse.

Tout le monde sait que les plantes se tournent toujours du côté de la lumière. M. *Gardener* a montré que la cause de ce mouvement est due aux rayons bleus. Il avait une rangée de plantes croissant dans le spectre, et toutes étaient inclinées vers le bleu, celles qui se trouvaient dans l'extrémité rouge aussi bien que celles qui étaient à l'extrémité violette, et les plantes qui étaient placées dans le bleu se penchaient directement contre le prisme. Dans une caisse fermée, il a fait entrer par un trou des rayons rouges, et par un autre trou des rayons bleus, puis il a placé dans la caisse une file de plantes perpendiculairement à cette paroi, au milieu entre ces deux trous, et a vu toutes les plantes se pencher vers le trou bleu, et pas une seule vers le trou rouge.

La chlorophylle se détruit continuellement ; mais les plantes conservent leur couleur verte parce qu'elle se reforme incessamment. C'est pour cette raison que les plantes perdent leur couleur verte dans les rayons qui ne peuvent pas engendrer la chlorophylle, et elles se décolorent d'autant plus vite que les rayons qui leur arrivent possèdent cette propriété à un moindre degré. Par conséquent une plante verte se décolore quand on l'expose pendant longtemps à la lumière bleue pure, bien que celle-ci ne soit pas tout-à-fait dépourvue de la faculté de produire de la chlorophylle. Elles se décolorent encore plus vite dans la lumière rouge et dans la lumière violette.

Expériences sur l'absorption du nitrogène de l'air. — Les spéculations de M. *Liebig* sur la nutrition des végétaux aux dépens de l'air, en soutirant de l'acide carbonique et de l'ammoniaque les matières premières nécessaires à la formation de leurs éléments organiques, ont attiré l'attention sur l'ammoniaqne comme matière première servant à l'alimentation des végétaux, bien que la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air n'ait pas répondu aux idées que M. *Liebig* s'en était faites. M. *Mulder* avait émis l'opinion que l'ammoniaque pouvait être formée (Rap. 1844, p. 317)

Digitized by Google

et il a maintenant réussi à le prouver (1). Toutes les oxydations qui s'effectuent à la fois aux dépens de l'eau et de l'air donnent naissance à une petite quantité d'ammoniaque, résultant du nitrogène de l'air et de l'hydrogène de l'eau, et qui se combine avec les corps qui se trouvent en présence.

M. *Mulder* a introduit dans un flacon de la poussière de charbon bien calcinée et délayée avec de l'eau, en laissant les 7/8 du flacon plein d'air, puis il a bouché le flacon. Au bout de trois mois d'été, il a distillé l'eau, après l'avoir mélangée avec de l'hydrate potassique, et a obtenu des traces appréciables d'ammoniaque. La potasse qu'il a recueillie ensuite en lessivant le charbon était parfaitement incolore, ce qui prouve qu'il ne s'était formé ni acide humique ni acide apocrénique.

Il a exposé de la même manière de l'acide humique humecté avec de l'eau, mais exempt d'ammoniaque et obtenu par le sucre et l'acide chlorhydrique, en laissant aussi les 7/8 d'air atmosphérique dans le flacon. Après six mois, cet acide humique a été traité par l'hydrate potassique et a dégagé une quantité considérable d'ammoniaque.

De la poussière de charbon et de la fécule de pommes de terre mélangées avec de l'eau et traitées de la même manière dans un flacon, ont produit un gaz au bout de trois mois, qui, lorsqu'on en détacha le bouchon, l'expulsa violemment. Le mélange répandait une odeur de fromage. L'eau, par la distillation avec de la potasse, a fourni une quantité notable d'ammoniaque.

Il a introduit de même, dans deux flacons différents, une dissolution aqueuse de sucre de lait et une dissolution aqueuse de sucre de canne, en laissant toujours les 7/8 d'air. Dans tous les deux, il s'est formé des moisissures, et particulièrement dans le sucre de lait. Après trois mois, il a retiré ces végétations de moisissures, les a soumises à la distillation sèche et a obtenu de l'ammoniaque en abondance. La dissolution était restée claire, n'avait point dégagé de gaz, mais contenait ensuite de l'acide acétique libre.

M. *Mulder* croit que, dans ce cas, il ne se forme pas de l'ammoniaque aux dépens de l'air, de l'eau et du sucre, mais de la protéine. Ces moisissures sont formées, d'après son analyse, de protéine et de cellulose végétale. La formule du sucre de lait étant $C^{12}H^{24}O^{12}$ et celle de la cellulose $C^{24}H^{42}O^{21}$, l'on voit que 2 at. de sucre de lait équivalent à 1 at. de cellulose et 3 at. d'eau. La protéine, dont la formule est $C^{48}H^{62}N^{10}O^{12}$, peut aussi être engendrée par le sucre de lait, car 10 at. de ce sucre donnent naissance à 3 at. de protéine, en absorbant 30 at. de nitrogène de l'air et mettant en liberté 57 at. d'oxygène.

(1) Scheikundige Onderzœkingen, II, 163, et Journ. für pr. Chem., XXXII, 344.

Digitized by Google

10 at. de sucre de lait et 30 at. de nitrogène.	= 120C	+ 240H	+ 30N	+ 120O.
3 at. de protéine.	= 120C	+ 186H	+ 30N	+ 36O.
Reste. . . .	=	54H		+ 84O.

qui constitue 27 at. d'eau et 57 at. d'oxygène mis en liberté.

M. *Mulder* fait observer qu'il ne faut pas attacher une trop grande importance à ce calcul, parce que l'expérience ne peut pas rendre compte de ce que deviennent ces 57 at. d'oxygène. Il ne se dégage point de gaz, ni acide carbonique ni oxygène; la liqueur devient acide, il est vrai; mais 3 at. d'acide acétique hydraté contiennent $C^{12}H^{24}O^{12}$ tout comme 1 at. de sucre de lait.

Pour que ces calculs sur la manière dont l'un des corps organiques est engendré par un autre, en vertu de l'absorption de l'oxygène ou du nitrogène de l'air, et par suite d'une séparation d'acide carbonique, d'eau, d'ammoniaque, etc., etc, ne conduisent pas à des erreurs, il faut qu'ils soient accompagnés d'expériences qui prouvent que l'oxygène et le nitrogène disparaissent de l'air, et que les corps qui se forment sont précisément ceux que le calcul annonce devoir se former, car autrement on ne peut pas considérer ces calculs comme une explication à laquelle on puisse ajouter foi.

Voici les conséquences que M. *Mulder* déduit de ses expériences :

1° Les matières non nitrogénées et pour la plupart cristallisables, peuvent, sous l'influence de l'eau et de l'air, engendrer des corps organiques de la classe la plus inférieure, qui contiennent du nitrogène et dégagent, à la distillation sèche, de l'ammoniaque, dont le nitrogène a été tiré de l'air.

2° Le nitrogène de l'air peut concourir directement à la formation de matières végétales, bien qu'il soit vraisemblable qu'il forme en premier lieu de l'ammoniaque.

3° L'air atmosphérique qui pénètre dans la terre peut faire entrer le nitrogène qu'il contient en combinaison avec des corps composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène et engendrer des cellules végétales, ainsi que le prouvent les expériences qu'on a citées.

Sans avoir le moindre doute sur l'exactitude des résultats de l'expérience que nous avons mentionnée, je ne puis cacher que j'hésite à croire qu'ils soient suffisants pour admettre franchement la *generatio equivoca* comme démontrée, ainsi que le passage immédiat du nitrogène de l'air dans la plante. Pour acquérir une conviction, il faut encore accumuler un bien grand nombre d'expériences et les varier sous toutes les formes. Le sucre de lait et l'amidon sont moins aptes que d'autres corps pour con-

Digitized by Google

duire à des résultats décisifs, parce qu'il est excessivement difficile de les délivrer des dernières traces des matières nitrogénées avec lesquelles ils sont mélangés dans les corps vivants d'où on les extrait. Le sucre de canne même, lorsqu'il a été purifié par la méthode ancienne, à l'aide du sang de bœuf, produit des traces incontestables de cyanure potassique quand on le soumet à l'essai de M. *Lassaigne*. J'espère que le chimiste distingué auquel nous devons ces expériences les poursuivra et lèvera tous les doutes qui peuvent encore exister à l'égard du résultat.

M. *Mulder* rend compte ensuite de quelques essais qu'il a faits d'élever des plantes dans différents mélanges ; il serait trop long ici de passer les détails en revue, de sorte que je me bornerai à énumérer les conséquences :

1° Quand la terre ne contient point de débris organiques, l'eau de pluie et l'air sont insuffisants pour l'alimentation des plantes.

2° L'eau de pluie, l'air, la poussière de charbon et les cendres ne suffisent pas non plus dans les mêmes circonstances.

3° Une dissolution aqueuse d'acide humique ne contient pas assez de matières organiques pour fournir aux plantes ce qui leur est nécessaire.

4° L'acide ulmique, obtenu au moyen du sucre, contribue à l'alimentation des plantes, quand même il ne contient pas de nitrogène.

5° L'acide humique, extrait d'une terre de jardin, est un élément très puissant d'alimentation.

6° L'acide humique en combinaison avec l'ammoniaque et l'acide humique de la tourbe, combiné avec l'ammoniaque, produisent une végétation très riche.

Tout ce que nous venons de dire est directement opposé à la doctrine de M. *Liebig* sur la nutrition des plantes, d'après laquelle ces dernières ne pompent de la terre, par les racines, que l'eau et les matières inorganiques, et absorbent de l'air le carbone de l'acide carbonique et l'ammoniaque pour en former, concurremment avec l'eau, les éléments organiques qu'elles contiennent (Rapport 1841, p. 95).

Sels ammoniques comme engrais. — M. *Schattermann* (1) a fait des expériences sur l'emploi des sels amoniacaux pour l'arrosement des terres cultivées, et a trouvé qu'ils favorisent la végétation. La dissolution dont il se servait contenait une partie de sel sur 250 p. d'eau. Parmi les sels soumis à l'expérience, savoir : le chlorure ammonique, le sulfate ammonique, et le phosphate ammonique, c'était le sel ammoniac qui exerçait l'action la plus forte, puis le sulfate, puis le phosphate ammonique. Il n'arrose qu'une fois au mois d'avril ou de mai, et répand $\frac{2}{3}$ à 2 pots sur une étendue d'une toise carrée où croît de l'herbe, du froment, de l'orge

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 236.

Digitized by Google

ou de l'avoine. Le résultat le plus fort a été obtenu avec 2/3 de pot, et était bien plus considérable que celui de la partie du champ qui n'avait pas été traité de cette manière. La dissolution employée en plus forte proportion communique au jeune blé une végétation trop riche qui devient nuisible en ce que le blé se couche avant d'avoir fleuri et produit beaucoup moins de grains. Ces dissolutions salines n'exercent ancune influence sur le trèfle et la luzerne.

M. *Schattermann* a attiré l'attention des agriculteurs sur l'importance de recueillir les urines, de les laisser devenir ammoniacales, et, au bout de quelques mois, de les saturer par de l'acide sulfurique ou par du vitriol vert; ce qui fournit une dissolution de sulfate ammonique qui est un engrais puissant.

Limon du Nil. — M. *Lassaigne* (1) a analysé le limon du Nil, ou cette terre que le Nil répand tous les ans par ses inondations sur toute la vallée du Nil, et qui depuis les temps les plus reculés est considérée comme un engrais sans lequel les récoltes manquent.

Ce limon est une terre très menue, d'un brun jaunâtre, qui happe à la langue, s'émiette facilement, se défait dans l'eau et forme avec elle des masses plastiques comme l'argile. A 100° elle perd 8,5 p. 100 d'eau. A la distillation sèche elle produit de l'eau un peu empyreumatique, qui a une faible réaction alcaline; les alcalis en extraient des matières analogues à l'humus. Le limon séché à 100° contenait :

Acide silicique.	42,50
Alumine.	24,25
Oxyde ferrique.	13,65
Magnésie.	1,05
Carbonate magnésique. . .	1,20
Carbonate calcique. . . .	3,85
Acides humiques nitrogénés.	2,80
Eau.	10,79
	100,00

Ce résultat prouve que les inondations du Nil ne sont pas simplement un arrosement en grand, mais qu'elles apportent réellement des matières nutritives pour les végétaux.

Acides végétaux. Acide formique. — M. *Bineau* (2) a déterminé la densité de la vapeur de l'acide formique hydraté; il a trouvé 2,12 à 2,14. Ce résultat s'écarte de la loi énoncée par M. *Dumas*, que, dans les com-

(1) Journ. de Chim. méd., 2e sér., x, 303.
(2) Comptes-rendus, xix, 767, et Journ. für pr. Chemie, xxxiii, 423.

Digitized by Google

binaisons organiques gazeuses, les volumes simples de tous les éléments doivent se condenser à partir du nombre primitif, 10 à 4 : or, d'après cette densité, la condensation est de 10 à 3.

Dans mon Traité de chimie (5e édition allemande, T. I, p. 684), j'ai montré qu'au moyen de la densité du formiate méthylique gazeux, on peut calculer la densité de la vapeur de l'acide formique anhydre, à 2,5571. Dans ce cas-ci la condensation a lieu de 7 vol. à 2 vol., de sorte que chaque volume du gaz contient 1/2 volume de gaz oxygène. Ces 2 volumes d'acide formique anhydre se combinent avec 2 vol. d'eau pour former l'acide formique hydraté, et si l'on suppose que ces 4 volumes se condensent en 3 volumes, l'on a :

2 vol. d'acide formique. . .	5,1142
2 vol. de vapeur d'eau (1). .	1,2470
	6,3612
	$\frac{6,3612}{3} = 2,1204$

L'eau ou l'acide se condensent par conséquent, au moment de la combinaison, à la moitié de leur volume. Si cette condensation n'avait pas lieu, la loi de M. *Dumas* serait exacte.

Acide acétique. — M. *Bineau* a fait des expériences du même genre avec l'acide acétique, et a obtenu pour la densité 2,86 ; la densité théorique est 2,76.

Les circonstances sont les mêmes que pour l'acide formique :

2 vol. d'acide acétylique. . .	7,050
2 vol. de vapeur d'eau. . . .	1,247
	8,297
	$\frac{8,297}{3} = 2,7657$

M. *Cahours* (2), qui s'est occupé du même sujet, a obtenu pour la densité de la vapeur de l'acide acétique 2,781 ; mais, comme il avait à cœur de confirmer la loi de M. *Dumas*, il a essayé de voir ce que deviendrait la densité de la vapeur dans le cas où l'on scellerait la boule à une température beaucoup plus élevée. Dans la première expérience, la température du bain était de 145°, et dans la seconde de 219°. Dans ce second cas, la densité a été réduite à 2,17, et dans une autre expérience, dans laquelle la température du bain était de 231°, la densité est tombée jusqu'à 2,12.

(1) Pesée de M. Gay-Lussac.

(2) Comptes-rendus, XIX, 771, et Journ., für pr. Chem., XXXIII, 427.

Digitized by Google

L'on a, d'autre part, $\frac{8,297}{4} = 2,077$. Il est donc évident que la moitié du volume de la vapeur de l'acide ou de l'eau, qui était condensée à 145°, a repris son volume à une certaine température comprise entre 145°, et 231°, et que la vapeur acide à 231° est formée de 1 volume d'acide acétique anhydre et 1 volume d'eau, ce qui s'accorde avec la loi de M. *Dumas*. Cette circonstance est digne d'attention, et il est à regretter que M. *Cahours* n'ait pas fait les mêmes expériences sur l'acide sulfurique, car il pourrait bien se faire que ce fait ne soit pas simplement une exception particulière à l'acide acétique.

Bi-acétate potassique. — M. *Melsens* (1) a découvert le bi-acétate potassique, et l'a obtenu en évaporant jusqu'à la cristallisation un mélange de sel neutre avec la quantité convenable d'acide acétique, qui peut même être dilué. Le sel acide cristallise en prismes doués de l'éclat de la nacre de perle quand on le refroidit rapidement, ou bien en prismes aplatis et brillants qui paraissent être des prismes rectangulaires droits lorsque le refroidissement s'effectue lentement. Les cristaux sont flexibles et présentent plusieurs plans de clivage naturels. Ils attirent assez facilement l'humidité de l'air, quoiqu'à un moins haut degré que le sel neutre, et doivent par conséquent être conservés dans un flacon sec et bouchant hermétiquement. Quand ils ont été séchés dans un courant d'air sec, ils n'éprouvent aucune altération à 120° dans le vide. A 148° ils fondent sans se décomposer, et se prennent en masse cristalline par le refroidissement. A 200° ils entrent en ébullition et dégagent l'excès d'acide acétique qui cristallise immédiatement, si le récipient est froid. Pour chasser l'acide complétement, il faut peu à peu élever la température, sans cependant atteindre 300°, parce que le sel neutre qui reste se décompose à cette température et dégage des produits empyreumatiques qui souillent l'acide distillé. La formule du sel acide est $\dot{K}\,\dddot{A}c + \dot{H}\,\dddot{A}c$.

Nous avons vu, à la page 241, que l'on me reproche de soustraire au lecteur, dans mes Rapports annuels, les théories métaleptiques de l'école française qui contribuent à un si haut degré aux progrès de la science. Pour donner un petit exemple de la perte qu'éprouvent par là les progrès de la science, je reproduirai ici les formules au moyen desquelles M. *Melsens* exprime la composition de ce sel :

$$\text{Formule empirique} = C^8 \begin{matrix} H^7 \\ K \end{matrix} O^8$$

$$\text{Formule rationnelle} = C^4 \begin{matrix} H^3 \\ K \end{matrix} O^4 + C^4 H^4 O^4.$$

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 415.

Digitized by Google

Le bi-acétate potassique est d'une grande importance dans les arts, pour la préparation de l'acide acétique cristallisé. On prépare ce sel avec de l'acide acétique moins concentré, on le fait cristalliser, on le sèche à 120°, puis on le distille entre 250 et 280°; de cette manière on obtient, à l'état cristallisé et au plus haut degré de concentration, la moitié de l'acide acétique qu'il contenait.

Acide sulf-oxy-formylique ou acide sulf-acétique. — Dans le Rapport 1843, p. 185, j'ai mentionné tout ce qu'on avait appris jusqu'alors sur l'acide sulfurique copulé de M. *Melsens*, qu'on obtient par l'acide acétique et l'acide sulfurique anhydre. M. *Melsens* (1) a publié actuellement ses expériences, qui paraissent avoir été faites avec soin. La combinaison entre les deux acides s'effectue comme il a été dit dans le Rapport 1843, et la composition du nouvel acide s'exprime, comme on l'a vu, par la formule $\dot{H}\,\dddot{S} + C^2H^2O$, d'après laquelle cet acide doit être appelé *acide sulf-oxy-formylique*. Comme nous connaissons des acides copulés qui contiennent 1 at. de copule sur 2 at. d'acide, l'on pourrait représenter l'acide en question par la formule $2\dot{H}\,\dddot{S} + C^4H^4O^2$, qui serait celle de l'acide sulf-oxy-tartrylique ou sulf-oxy-succinylique. Mais tant qu'aucune circonstance n'intervient en faveur de la seconde manière de voir, il est plus naturel de s'en tenir à la première, qui est plus simple.

M. *Stass* (2) a exposé encore une autre opinion, d'après laquelle la formule de cet acide serait $C^4H^4O^3 + \dot{H}^2S^2O^5$, c'est-à-dire 1 at. d'acide succinique et 1 at. d'acide dithyonique; dans ce cas-ci il saturerait aussi 2 at. de base.

Pour obtenir l'acide pur, on décompose le sel barytique par la quantité nécessaire d'acide sulfurique, on sature l'acide par du carbonate argentique ou du carbonate plombique, on évapore jusqu'à la cristallisation, puis l'on redissout les cristaux dans l'eau et l'on décompose la dissolution par l'hydrogène sulfuré. Il ne reste plus qu'à filtrer et à évaporer la liqueur dans le vide. Elle devient d'abord sirupeuse, puis elle cristallise en prismes incolores qui quelquefois sont très fins et remplissent tout le vase de fils soyeux. Ces cristaux sont très déliquescents. Ils fondent à 62° et se figent, par le refroidissement, en masse cristalline soyeuse. Quand ils ont été échauffés à 100° et maintenus un certain temps à cette température, ils ne cristallisent plus par le refroidissement, ou seulement imparfaitement. A 160° l'acide répand l'odeur de l'acide tartrique brûlé; à 200° il se décompose, dégage un produit acide et laisse du charbon. Il y a quel-

(1) Mém. couronnés et Mém. des savants étrangers de l'Acad. royale de Bruxelles, XVI, et en extrait abrégé dans les Ann. de Chim. et de Phys., X, 370.

(2) Bulletin de l'Acad. R. de Bruxelles, X, 299.

Digitized by Google

que difficulté à déterminer exactement l'eau qu'il contient. Les cristaux paraissent être composés de $2(\dot{H}\dddot{S} + C^2H^2O) + 3\dot{H}$. Quand on les expose pendant un certain temps dans le vide sur de l'acide sulfurique anhydre, ils deviennent laiteux et contiennent alors $\dot{H}\dddot{S}C^2H^2O + \dot{H}$. L'acide, sirupeux au moment où il commence à cristalliser, paraît être $\dot{H}\dddot{S}C^2H^2O^2 + 2\dot{H}$.

Cet acide a une saveur franchement acide qui rappelle l'acide tartrique. Lorsqu'on chauffe à 160° une dissolution étendue de l'acide dans un tube de verre scellé à la lampe, elle se conserve pendant plusieurs heures à cette température et ne trouble pas ensuite les sels barytiques, bien qu'elle répande une odeur de sucre brûlé. En revanche, on ne peut pas concentrer la dissolution au bain-marie sans qu'elle brunisse.

Cet acide produit des sels solubles avec toutes les bases avec lesquelles on l'a combiné jusqu'à présent, mais ces dissolutions aqueuses sont précipitées par l'alcool. Ces sels contiennent de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent, sans entrer en fusion, avant de se décomposer. Quand on les chauffe davantage, ils se détruisent et laissent une masse charbonneuse. A l'état sec l'acide sulfurique concentré les décompose avec dégagement d'acide carbonique et d'acide sulfureux. On peut exprimer leur composition par la formule $\dot{R}\dddot{S} + C^2H^2O$; mais d'après les idées métaleptiques, l'acide est un acide bibasique, et les sels s'expriment par la formule :

$$C^8 \begin{matrix} H^4 \\ SO^2 \end{matrix} O^3 + SO^3 + 2R \text{ (1)}.$$

Le *sel potassique* produit de petits cristaux qui contiennent 1 at. d'eau de cristallisation.

Le *sel barytique* fournit des croûtes cristallines, formées de petits cristaux opaques, qui adhèrent fortement au verre. Dans des dissolutions bouillantes il se forme quelquefois des écailles cristallines qui viennent surnager à la surface. Les croûtes cristallines renferment 3 at. d'eau de cristallisation sur 2 at. de sel; les écailles contiennent 1 at. d'eau de cristallisation, et si on les expose dans le vide sur de l'acide sulfurique, elles perdent la moitié de leur eau, et le sel qui reste est formé de 2 at. de sel et de 1 at. d'eau.

Ce sel perd toute l'eau de cristallisation à 250°, et supporte une température de 260° sans se décomposer. Ces croûtes cristallines se redissolvent

(1) Dans cette formule $C = \frac{75,0}{2} = 37,5$; nombre qui paraît être adopté pour le poids atomique du carbone dans la théorie de métalepsie.

Digitized by Google

assez difficilement dans l'eau, mais elles se dissolvent facilement quand on ajoute un peu d'acide chlorhydrique.

Le *sel plombique* forme tantôt des prismes courts et transparents groupés en faisceaux, tantôt des mamelons de prismes opaques. Il contient 1 at. d'eau de cristallisation qu'il perd à 130° et ne se décompose qu'au-dessus de 200°.

Le *sel argentique* cristallise, par le refroidissement, en prismes aplatis transparents, terminés par deux plans, et dont la grandeur dépend de la lenteur du refroidissement. Quelquefois ils sont entremêlés de lamelles nacrées. Ce sel contient 1 at. d'eau de cristallisation qui s'échappe dans le vide, et les cristaux perdent leur transparence. La même altération a lieu à l'air à 100°. Il noircit lentement à la lumière diffuse. Quand on le chauffe, il entre en demi-fusion, se boursoufle, dégage l'odeur de l'acide acétique (ou de l'acide formique) et immédiatement après celle de l'acide sulfureux. Le résidu est de l'argent. Lorsqu'on fait bouillir la dissolution de ce sel avec un peu d'oxyde argentique, ce dernier se dissout, et la liqueur acquiert une réaction alcaline; mais il se précipite de nouveau pendant le refroidissement sous forme d'une poudre noire qui s'intercale entre les cristaux qui se déposent.

Quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans de l'alcool tenant en suspension ce sel argentique, il se précipite du chlorure argentique, et il se forme dans la liqueur un acide qui contient de l'oxyde éthylique; on filtre pour séparer le chlorure argentique et le sel non décomposé, on fait évaporer dans le vide, et on obtient un sirop acide qui ne précipite ni les sels argentiques ni les sels barytiques, et qui chasse l'acide carbonique des carbonates. On n'a pas pu le préparer à un degré de pureté assez parfait pour arriver à un résultat analytique entièrement exact; mais la composition de cet acide s'approche de la formule $\dot{H}\,\dddot{S}\,C^2H^2O + \dot{Æ}\,\dddot{S}\,C^2H^2O$. $\dot{Æ} = C^4H^{10}O$, de sorte qu'il ressemble à un acide sulfovinique dans lequel l'acide sulfurique est copulé avec l'oxyde formylique.

Lorsqu'on sature cet acide avec du carbonate argentique et qu'on évapore la dissolution dans le vide, on obtient au commencement quelques cristaux de sulf-oxy-formylate argentique; puis si, après les avoir retirés, on continue l'évaporation, la liqueur devient sirupeuse et se fige en une masse cristalline mamelonnée. Quand on la fait égoutter sur du papier joseph, elle se réduit en lames nacrées, dont la forme cristalline a été décrite d'après les mesures de M. *de la Provostaye*. Ce sel est déliquescent à l'air; il fond à 100° et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Quand on le maintient longtemps à 100°, il se décompose en perdant de l'éther, sans noircir, et commence peu à peu à se solidifier. Soumis à la distillation sèche, il se boursoufle et dégage des gaz inflammables; à l'air libre, il laisse un résidu d'argent. La lumière le noircit

Digitized by Google

lentement. Il se dissout dans l'alcool anhydre et se dépose, par le refroidissement, d'une dissolution saturée à chaud, en écailles douées de l'éclat de la nacre de perle. L'analyse par combustion a démontré qu'il est composé de $\dot{A}g\,\dddot{S}\,C^2H^2O + \dot{Æ}\,\dddot{S}\,C^2H^2O$. M. *Melsens* prétend que ce sel prouve que l'opinion que j'ai exprimée dans le Rapport 1843, p. 185, sur l'acide sulf-oxy-formylique, ne peut pas être exacte, et il a établi une comparaison avec d'autres acides, en insistant surtout sur l'acide tartrique, d'après laquelle le nouvel acide présenterait avec l'acide tartrique et l'acide coménique une analogie qu'il met en évidence par les formules métaleptiques suivantes :

$$\text{Tartrates} = C^4 \begin{matrix} H^4 \\ C^2O^2 \end{matrix} O^3, C^2O^3, 2\dot{R}.$$

$$\text{Coménates} = C^4 \begin{matrix} H^4 \\ C^4O^2 \end{matrix} O^3, C^4O^3, 2\dot{R}.$$

$$\text{Sulfacétates} = C^4 \begin{matrix} H^4 \\ SO^2 \end{matrix} O^3, SO^3, 2\dot{R}.$$

Ces recherches ont été faites dans le laboratoire de M. *Dumas*.

Je passe sous silence quelques données préliminaires sur une autre combinaison d'acide sulfurique copulé, qu'on obtient en mélangeant de l'acide acétique avec de l'acide sulfurique de Nordhausen, qui produit un dégagement d'acide carbonique, parce que M. *Melsens* a annoncé qu'il a l'intention de poursuivre ces recherches sur ce composé, qui a déjà donné lieu à des figures de métalepsie encore plus bizarres que les précédentes.

Acide chloroxalique ou chloracétique. — M. *Melsens* (1) a montré en outre que lorsqu'on traite la dissolution aqueuse d'un chloroxalate (chloracétate) par de l'acide sulfurique et du zinc métallique, le chloroxalate se convertit, par la dissolution du zinc, en acétate, de sorte que la liqueur saturée de zinc contient du chlorure, de l'acétate et du sulfate zincique. Je rappelle ici les expériences de M. *Kolbe*, dont il a été question plus haut, p. 52.

Acide tartrique et acide uvique, tartrates et uvates. — M. *Werther* (2) a étudié plusieurs tartrates et uvates. On sait qu'un certain nombre de bases ne sont pas précipitées par les alcalis lorsqu'elles sont combinées avec l'acide tartrique ou l'acide uvique. Les terres alcalines, l'oxyde argentique et les oxydes du mercure sont du petit nombre de celles qui, n'étant pas combinées à l'acide tartrique, restent en dissolution quand on ajoute de la potasse ou de la soude caustiques. M. *Werther* s'est proposé de rechercher le genre de combinaison qui se forme dans ces circonstances;

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 233.
(2) Journ. für pr. Chem., xxxii, 385.

Digitized by Google

car on ne peut guère s'imaginer que la base la plus faible ne se sépare pas parce que l'alcali ne peut pas lui enlever l'acide qui la tient en dissolution. Les expériences ont prouvé que ces combinaisons sont de deux espèces différentes. L'une est formée de tartrate alcalin neutre combiné avec un sel basique de l'autre base, et l'autre espèce est formée de tartrate neutre avec l'hydrate de l'autre base. La première se forme quand on dissout les tartrates terreux ou métalliques dans de la potasse caustique; la seconde quand on traite le carbonate alcalin à chaud par le tartrate de l'autre base, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Il a choisi le tartrate et l'uvate cuivrique pour démontrer l'exactitude de cette opinion.

L'on obtient le *tartrate cuivrique* sous forme d'une poudre vert-pâle, quand on traite du carbonate cuivrique par une dissolution d'acide tartrique, jusqu'à ce que l'acide soit presque saturé, ou bien en versant une dissolution de tartrate potassique dans une solution de sulfate cuivrique. La potasse se laisse entièrement enlever du précipité par les lavages, et on l'obtient ensuite d'une couleur verte plus pure. A l'aide du microscope, le précipité pulvérulent paraît composé de cristaux en forme de tables. La formule de ce sel est $\dot{C}u\,\dddot{T}r + 3\dot{H}$.; il contient 20,282 p. 100 d'eau. Il se dissout dans 310 p. d'eau bouillante et dans 1715 p. d'eau froide.

Ce sel se dissout dans la soude caustique et donne une dissolution bleue; mais l'on chercherait en vain d'en faire cristalliser la nouvelle combinaison. Quand on concentre la liqueur, l'acide réagit sur l'oxyde cuivrique; il se précipite de l'oxyde cuivreux, la dissolution prend une consistance épaisse et visqueuse, et ne se redissout que très difficilement dans l'eau. L'alcool, au contraire, précipite de la dissolution sodique, la combinaison double sous forme d'une poudre volumineuse bleue claire, qui est très soluble dans l'eau. L'on n'a pas toujours trouvé ce précipité d'une composition constante, et cela probablement parce qu'il est un mélange en proportions variables de deux combinaisons qui contiennent des quantités différentes d'oxyde. Quand on porte une dissolution de carbonate sodique à l'ébullition et qu'on ajoute du tartrate cuivrique par petites portions, ce dernier se dissout en produisant un dégagement d'acide carbonique, et lorsqu'une nouvelle addition ne donne plus lieu à un dégagement de gaz, l'on a une dissolution d'un bleu intense et qui est parfaitement neutre. Si la dissolution est suffisamment étendue, et si l'on a soin de ne pas faire bouillir trop fortement, il ne se forme que peu d'oxyde cuivreux, et seulement une minime quantité d'acide tartrique se décompose. Lorsque l'alcali est à moitié saturé, il se précipite une poudre bleu pâle et floconneuse qui est soluble dans l'eau pure, et que l'alcool précipite de nouveau de cette dissolution. Si ensuite, lorsque la dissolution est plus concentrée, on la fait digérer avec du tartrate cuivrique, l'acide tartrique

Digitized by Google

se détruit, et il se forme de l'oxyde cuivreux. Quand la dissolution bleue a été préparée convenablement et filtrée, on peut l'évaporer au bain-marie, et elle dépose des cristaux bleus mamelonnés composés de tables microscopiques. La meilleure manière de les obtenir est d'évaporer au bain-marie jusqu'à ce qu'on voie des paillettes d'oxyde cuivreux apparaître à la surface, puis de continuer l'évaporation dans le vide ou dans un exsiccateur. On se procure les cristaux à l'état de pureté en les redissolvant dans l'eau pure et faisant cristalliser la dissolution dans un exsiccateur. Ils sont d'un beau bleu et se dissolvent beaucoup moins bien à froid qu'à chaud. Ce sel est neutre et n'est pas précipité par un alcali; mais si, après en avoir ajouté, on chauffe, il se forme de l'oxyde cuivreux, et l'on obtient finalement une masse noire comme du charbon. Cette décomposition s'effectue aussi à froid, mais plus lentement. Quand on fait bouillir la dissolution de ce sel, elle devient verte et reprend sa couleur bleue par le refroidissement, après avoir déposé de l'oxyde cuivreux. L'alcool précipite ce sel de la dissolution aqueuse, sous forme d'une poudre bleue amorphe qui se dissout plus facilement dans l'eau que les cristaux.

Le sel cristallisé est formé de 1 at. de tartrate sodique, 1 at. de tartrate cuivrique bibasique et 7 at. d'eau $= \dot{N}a\dddot{T}r + (\dot{C}u\dddot{T}r + 2\dot{C}u\dot{H})$; il résulte de la réaction de 2 at. de carbonate sodique sur 3 at. de tartrate cuivrique, dans laquelle 1 at. de tartrate sodique est mis en liberté dans la liqueur.

L'*uvate cuivrique* s'obtient par double décomposition sous forme d'une poudre vert-serin, et quand on mélange une dissolution chaude et concentrée d'acide uvique avec une dissolution chaude de sulfate cuivrique il se dépose peu à peu en cristaux distincts d'un vert pâle. Il se comporte avec l'eau et l'alcali comme le tartrate. Une dissolution saturée de ce sel dans de la soude caustique, qu'on recouvre d'une couche d'alcool, dépose sur les bords de la surface de contact, des cristaux aciculaires bleu foncé, et au fond du vase des tables cristallines d'une couleur plus claire. La différence de forme et de couleur fournit un moyen facile pour séparer ces cristaux, après les avoir retirés de la liqueur. Malgré cette différence extérieure ils possèdent la même composition, savoir: $\dot{N}a\dddot{U}v + \dot{C}u\dot{H} + 3\dot{H}$. On voit ici que l'hydrate cuivrique est combiné directement avec l'uvate sodique, sans l'intervention d'uvate cuivrique, et l'on a un exemple de la nature des sels dont l'oxyde n'est pas précipité par un alcali sans qu'il soit nécessaire qu'ils contiennent un sel double.

Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, mais il se dissout facilement dans l'eau bouillante et supporte une ébullition prolongée sans donner lieu à de l'oxyde cuivreux. Mais si l'on ajoute de l'alcali, il se forme de

Digitized by Google

l'oxyde cuivreux par une ébullition prolongée ; à froid, il ne se décompose pas.

On a obtenu un autre sel en versant de l'alcool sur une dissolution d'uvate cuivrique dans de la soude caustique qu'on n'avait pas entièrement saturée par le sel cuivrique. Ce nouveau sel se dépose en octaèdres réguliers bleu foncé, d'une grande beauté, et qui paraissent être formés de $3\dot{Na}\,\dddot{U}v + \dot{Cu}\,\dot{H}$.

L'uvate cuivrique décompose le carbonate sodique comme le tartrate cuivrique, mais ne produit pas de sel cristallisable. L'alcool en précipite un sel double, qui renferme de l'uvate cuivrique basique. La composition n'en a pas été déterminée exactement ; mais il paraît qu'il contient 1 at. de soude sur 5 at. d'oxyde cuivrique.

Le *tartrate aluminique* en dissolution dans l'eau n'est pas précipité par un alcali, et le tartrate potassique dissout l'hydrate aluminique. Quand on mélange cette dissolution avec de l'alcool, ce dernier précipite une combinaison du sel avec l'alumine, sous forme de gouttes oléagineuses qui se réunissent en une seule masse. Cette combinaison est soluble dans l'eau et se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse.

Le *tartrate ferreux* préparé par double décomposition est un précipité pulvérulent d'un vert pâle. Il se dissout facilement dans la potasse, et donne une dissolution dans laquelle l'oxyde ferreux se convertit rapidement en oxyde ferreux.

Le *tartrate ferrique* s'obtient facilement au moyen d'hydrate ferrique récemment précipité et encore humide ; mais quand il a été séché, il se dissout d'autant plus difficilement qu'il a été conservé plus longtemps. Si l'on a recours à la chaleur il se dégage, comme on sait, de l'acide carbonique, et la dissolution contient ensuite du sel ferreux. Le tartrate potassique dissout l'hydrate ferrique, récemment précipité, sans produire un dégagement d'acide carbonique et sans former de l'oxyde ferreux ; même l'hydrate ferrique sec se dissout à l'aide de l'ébullition sans dégager de l'acide carbonique. La dissolution est rouge de vin et ne fournit des cristaux ni par l'évaporation ni par l'alcool. L'alcool précipite la combinaison rouge sous forme d'un sirop épais.

Le *tartrate niccolique* ne peut pas s'obtenir par le mélange d'un sel niccolique avec le tartrate potassique ; mais l'acide tartrique dissout l'hydrate niccolique. Quand l'acide commence à être saturé, le sel se précipite sous forme d'une poudre cristalline vert-serin. Il se dissout dans la potasse caustique et dans le carbonate potassique ; ce dernier donne lieu à un dégagement d'acide carbonique ; mais les combinaisons qui se forment dans ces réactions sont incristallisables et prennent, par la concentration, la consistance de la colle de poisson. La dissolution dans la potasse caustique dépose par l'évaporation un corps gélatineux vert, qui est si peu

Digitized by Google

soluble dans l'eau pure, qu'on peut le purifier par des lavages. L'eau-mère du précipité se réduit, par la dessiccation, en masse gommeuse. L'alcool ajouté en grande quantité précipite cette combinaison à l'état gélatineux, et lorsqu'on en verse moins elle prend la consistance d'un sirop.

Le *tartrate plombique* contient, d'après l'analyse de M. *Werther*, 2 at. ou 9,18 p. 100 d'eau de cristallisation. L'analyse toutefois n'en a fourni que 8,3 p. 100. Il se dissout dans l'alcali caustique, et l'alcool précipite de cette dissolution une masse glutineuse, qui se convertit en poudre cristalline par la dessiccation. Si on la recouvre avec de l'alcool, elle précipite une poudre jaune-blanchâtre qui contient de l'acide carbonique.

Le *tartrate zincique* se précipite en petits cristaux quand on le prépare par double décomposition, au moyen de dissolutions froides et convenablement étendues. Il se dissout facilement à froid dans l'alcali caustique, et l'alcool en précipite une combinaison sirupeuse incristallisable. L'oxyde zincique ne possède cependant qu'une faible affinité pour le tartrate; car, sous l'influence de l'ébullition, il se précipite sans entraîner d'acide tartrique. Quand on fait bouillir du tartrate zincique avec du carbonate sodique, il dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient du carbonate zincique non dissous et exempt de tartrate sodique.

Je ferai observer que cette différence que présente le tartrate niccolique et le tartrate zincique à l'égard du carbonate sodique mérite d'être examinée plus attentivement, pour chercher à l'utiliser comme moyen de séparation du nickel et du zinc, qui présentent une si grande difficulté quand il s'agit de les séparer quantitativement. Le succès de cette recherche serait d'un grand avantage pour la chimie analytique.

Le *tartrate stanneux* se dissout dans la potasse caustique et donne une combinaison que l'alcool précipite sous forme d'une masse mucilagineuse d'un jaune blanchâtre; elle est soluble dans l'eau, mais ne cristallise pas.

Le *tartrate mercureux* est un précipité pulvérulent cristallin d'un gris pâle, qui se rassemble rapidement au fond du vase quand on chauffe. La potasse caustique en extrait l'acide tartrique et laisse l'oxyde mercureux.

Le *tartrate mercurique* s'obtient par double décomposition sous forme d'une masse glutineuse qui devient pulvérulente par une ébullition prolongée. Il se sépare en grains plus gros quand on verse de l'acide tartrique dans du nitrate mercurique. La potasse caustique le rend noir-rougeâtre et laisse un mélange d'oxyde mercureux et d'oxyde mercurique.

Le *tartrate argentique* est une poudre blanche cristalline et satinée; quand on la dissout dans l'ammoniaque et qu'on fait bouillir, la dissolution dépose de l'argent réduit et contient ensuite le sel ammonique d'un acide

Digitized by Google

qui paraît n'être plus de l'acide tartrique, car le sel est beaucoup moins soluble dans l'eau que le tartrate ammonique. On n'a pas encore eu le temps d'examiner cet acide d'une manière spéciale.

TARTRATE ARSÉNIOSO-AMMONIQUE. — M. *Werther* a essayé en vain de produire des sels doubles entre le tartrate potassique ou sodique et l'acide arsénieux, mais il a réussi avec le tartrate ammonique, bien que l'opération soit très lente et exige une ébullition très prolongée. Malgré cela une partie notable du sel acide ne se sature pas et se précipite la première pendant l'évaporation de la dissolution. La dissolution concentrée dépose finalement le sel double en grands cristaux vitreux qui s'effleurissent immédiatement sur la main. Ce sel contient $\dot{N}H^4\dddot{Tr} + \dddot{As}\dddot{Tr} + \dot{H}$.

UVATE ARSÉNIOSO-POTASSIQUE, SODIQUE ET AMMONIQUE. — En revanche, ce chimiste a obtenu des sels doubles d'acide tartrique et d'acide arsénieux avec la potasse, la soude et l'oxyde ammonique. Toutefois leur formation est lente. Il a trouvé que le meilleur moyen de les préparer est d'ajouter à une dissolution bouillante d'uvate alcalin neutre, d'abord un peu d'acide arsénieux, puis un peu d'acide uvique, et ainsi de suite alternativement jusqu'à ce qu'il y ait une quantité suffisante de sel formée; il reste cependant toujours un grand excès de sel acide dans la liqueur. (Il n'a pas essayé de saturer l'acide uvique par une dissolution d'arsénite potassique, ce qui semble être cependant le moyen le plus facile.) Par l'évaporation, le sel acide et le sel double cristallisent à côté l'un de l'autre, de sorte qu'on n'a pas de peine à les séparer.

Le *sel potassique* est composé de $\dddot{K}\dddot{Uv} + \dddot{As}\dddot{Uv} + 3\dot{H}$. Il se présente en grands cristaux distincts, d'un éclat nacré et qui s'effleurissent rapidement; à 100°, ils perdent 4,23 p. 100 d'eau, et le reste entre 155° et 170°. Après cela, ils supportent une température de 250° sans s'altérer, mais à 255° ils dégagent de l'eau et des produits empyreumatiques. Le sel anhydre se dissout dans une très petite quantité d'eau chaude, mais la dissolution ne supporte pas l'évaporation sans se décomposer; elle dépose le sel potassique acide et retient l'acide arsénieux en dissolution. Il aurait été intéressant de s'assurer si cette dissolution ne contenait pas une combinaison du sel neutre avec l'acide arsénieux, analogue à celle d'oxyde cuivrique et d'uvate sodique. Ce sel exige 7,96 p. d'eau à 16° pour se dissoudre.

Le *sel sodique* se forme plus facilement et donne lieu à un dépôt de sel acide moins abondant. Il se compose de $\dot{Na}\dddot{Uv} + \dddot{As}\dddot{Uv} + 5\dot{H}$, et contient 14,889 p. 100 d'eau, dont 10,65 p. 100 ou 4 at. s'échappent à 100°; le 5e at. n'en est chassé qu'à 130°. Il produit de grands cristaux nacrés qui s'effleurissent à l'air et se dissolvent dans 14,6 p. 100 d'eau à + 19°. Le sel anhydre se dissout dans l'eau avec production de chaleur.

Digitized by Google

Le *sel ammonique* produit des cristaux bien déterminés, qui s'effleurissent à l'air et contiennent 1 at. d'eau de cristallisation. Il se dissout dans 10,62 p. d'eau à + 15°, mais pendant l'évaporation il se décompose comme le sel potassique. A 100° il perd de l'ammoniaque en même lemps que l'eau.

Acide succinique. — M. *Dœpping* (1) a trouvé que lorsqu'on distille l'eau-forte ordinaire sur des morceaux d'ambre jaune de la grosseur d'un pois, l'ambre se convertit d'abord en une masse bulleuse qui surnage à la surface et qui se dissout ensuite complétement. Si, quand la masse a acquis la consistance de sirop, on rajoute de l'eau-forte, qu'on distille de nouveau jusqu'à consistance sirupeuse, et qu'on répète cette opération plusieurs fois de manière à détruire toutes les matières résineuses, on obtient finalement un sirop épais, qu'on abandonne à lui-même, et qui, au bout de quelques semaines, est pénétré de cristaux d'acide succinique. On place alors cette masse dans un entonnoir pour faire égoutter le sirop, puis on dissout les cristaux dans de l'acide nitrique concentré, l'on fait bouillir pour détruire les dernières traces de matières étrangères, enfin on distille l'acide et l'on fait cristalliser l'acide succinique dans l'eau. 6 onces d'ambre jaune ont fourni de cette manière une demi-once d'acide succinique; cette proportion est certainement plus considérable que celle qu'on obtient par d'autres procédés, mais cette méthode n'est cependant pas d'une application économique. Il reste toujours à savoir si cet acide se trouve tout formé dans l'ambre ou bien s'il est engendré en partie sous l'influence de l'acide nitrique, tout comme il est un produit de l'action de l'acide nitrique sur l'acide margarique.

Dans le rapport précédent, p. 202, j'ai dit que l'acide contenu dans l'absinthe n'est pas un acide particulier à cette plante, et que M. *Zwenger* a trouvé qu'il est de l'acide succinique. L'acide lactucique a éprouvé le même sort. M. *Kœnke* (2) a trouvé que cet acide est de l'acide succinique. Pour le préparer, on hache la laitue vireuse, on la fait digérer pendant plusieurs heures dans de l'eau chaude, puis on porte à l'ébullition. On filtre, on exprime le résidu, on précipite la liqueur par l'eau de Goulard, on lave le précipité, puis on le décompose dans l'eau par l'hydrogène sulfuré. La liqueur acide, ayant été filtrée et concentrée par l'évaporation, se prend en une gelée ferme, d'où l'alcool extrait l'acide et laisse pour résidu le corps gélatineux, qui paraît être l'apiine de M. *Braconnot* (Rapport 1844, p. 300). On mélange ensuite la dissolution alcoolique avec de l'eau, on chasse l'alcool par la distillation, on étend le résidu avec une nouvelle quantité d'eau, et on le sature par du carbonate ammonique,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 350.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIX, 153.

Digitized by Google

qui sépare la majeure partie des matières colorantes et du carbonate calcique. La dissolution saturée dépose par l'évaporation un sel ammonique acide. L'eau-mère a été précipitée par l'eau de Goulard, et le précipité, soumis du reste au même traitement que nous venons de décrire, a fourni encore une petite quantité du sel acide. On a ensuite redissous le sel dans l'eau, précipité par l'eau de Goulard, décomposé le précipité par l'hydrogène sulfuré, concentré la liqueur acide, et l'on a obtenu par l'évaporation spontanée, au bout de deux semaines, un acide cristallisé et un acide sirupeux.

Ce dernier, d'après l'examen qu'on en a fait, paraît être composé principalement d'acide malique et d'un peu d'acide citrique. L'acide cristallisé, au contraire, sublimait sans altération, était inattaquable par l'acide nitrique et par le chlore, et réunissait, du reste, tous les caractères de l'acide succinique. 100 livres de laitue vireuse fraîche ont fourni 56 grains d'acide succinique cristallisé et 6 drachmes d'acide malique desséché. La laitue ordinaire a produit jusqu'à 122 grains d'acide succinique et 11 drachmes d'acide malique. M. *Kœnke* n'y a point trouvé d'acide oxalique.

Il a attiré l'attention sur le sel plombique onguentaire, décrit par M. *Dœpping* (Rapport 1844, p. 201), qui se précipite quand on mélange un succinate acide et chaud avec de l'eau de Goulard, comme un moyen sûr de reconnaître la présence de l'acide succinique, lorsque ce dernier est mélangé avec d'autres acides végétaux. Lorsqu'on dissout dans 1000 p. d'eau des parties égales d'acides succinique, tartrique, oxalique, citrique et malique, qu'on sature la dissolution à peu de chose près avec de l'ammoniaque, qu'on fait bouillir avec de l'eau de Goulard, après avoir mélangé les deux liqueurs déjà chaudes, il se dépose contre les parois du verre une masse onguentaire grenue, dont on peut facilement enlever les autres sels plombiques par des lavages.

Succinates. — M. *Fehling* (1) a publié sur les combinaisons de l'acide succinique un travail d'un grand mérite et qui est rédigé à peu près dans le même sens que celui de M. *Dœpping*, mentionné dans le Rapport précédent, p. 198. Le travail de M. *Fehling* confirme, dans le plus grand nombre de cas, les expériences de M. *Dœpping*, mais il renferme en outre une foule de combinaisons que ce dernier n'a pas examinées; il a trouvé souvent des proportions d'eau différentes, et cela non parce que les données de M. *Dœpping* sont inexactes, mais parce que des différences de température et de concentration donnent lieu à des quantités d'eau de cristallisation différentes, que l'opérateur ne peut pas toujours produire, même quand il en a l'intention. Je ne reproduirai ici, du travail de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 125.

Digitized by Google

M. *Fehling*, que ce qui peut servir de complément à celui de M. *Dœpping ;* on verra que ce complément est très considérable.

Sel potassique. M. *Fehling* a trouvé que le succinate potassique dépose, pendant l'évaporation, des tables rhomboïdales d'un sel qui ne devient pas humide à l'air, et qui se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool aqueux. La formule de ce sel est $2\dot{K}\dddot{Sc} + \dot{H}$; il contient 4,4 p. 100 d'eau. L'eau-mère dépose ensuite le sel que M. *Dœpping* a analysé, et qui contient 2 at. d'eau sur 1 at. de sel. Il a aussi obtenu le bisuccinate potassique cristallisé et sans eau de cristallisation, $\dot{K}\dddot{Sc} + \dot{H}\dddot{Sc}$, qui se forme par l'efflorescence à l'air du sel hydraté. Quand on dissout ce sel dans de l'eau qui contient 2 at. d'acide succinique libre, on obtient après l'évaporation, par le refroidissement, des cristaux de quadrisuccinate potassique $= \dot{K}\dddot{Sc} + 3\dot{H}\dddot{Sc} + 2\dot{H}$. A 100° il perd 3 at. d'eau, et se convertit en $(\dot{K}\dddot{Sc} + \dot{H}\dddot{Sc}) + \dot{H}\dddot{Sc}^2$; on peut aussi obtenir le même sel directement par la cristallisation de la liqueur. Il constitue une combinaison de 1 at. de bisuccinate potassique avec un at. de $\dot{H}\dddot{Sc}^2$, combinaison de l'acide avec l'eau qu'on peut aussi obtenir à l'état isolé. M. *Fehling* croit que le sel qui contient de l'eau de cristallisation renferme le succinate sous cette forme, et lui attribue en conséquence 3 at. d'eau de cristallisation.

Sel sodique. Pour le sel acide il a trouvé la même formule que M. *Dœpping*, savoir $\dot{Na}\dddot{Sc} + \dot{H}\dddot{Sc} + 6\dot{H}$; mais il a aussi obtenu un sel cristallisé confusément, qui ne s'effleurissait pas à l'air et qui ne contenait que 4 at. d'eau de cristallisation.

Le *sel calcique* s'obtient en cristaux aciculaires quand on mélange des dissolutions chaudes et concentrées de succinate sodique et de chlorure calcique, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant 24 heures. Il contient 3 at. d'eau comme le sel grenu ; à 100°, il en perd 2 1/2 atomes, de sorte que le sel qui reste est formé de $2\dot{Ca}\dddot{Sc} + \dot{H}$.

Lorsqu'on précipite le succinate sodique bouillant par du chlorure calcique, l'on obtient immédiatement des aiguilles déliées, dont la formule est $\dot{Ca}\dddot{Sc} + \dot{H}$. Le sel calcique devient anhydre quand on le chauffe à 200°.

L'eau-mère de ce dernier sel en produit encore une certaine quantité; mais il faut le laver et le sécher rapidement, parce qu'à l'état humide, il se modifie et reproduit au bout de 24 heures le sel à 3 at. d'eau.

M. *Dœpping*, avait préparé un sel calcique acide, auquel il n'a, du reste, attaché que peu d'importance, parce que l'alcool en enlevait l'acide. M. *Fehling* a montré que ce sel est une combinaison déterminée. Lorsqu'on mélange une dissolution d'acide succinique avec du carbonate calcique et qu'on place le mélange à une température de 50° ou 60°, c'est le

Digitized by Google

sel acide qui se forme et qui se dépose ensuite en cristaux de plusieurs lignes de longueur. Si la température est trop élevée, il se forme aussi un peu de sel neutre, mais il est facile de les séparer. Le sel acide cristallise aussi par le refroidissement d'une dissolution saturée du sel neutre dans de l'acide nitrique dilué et chaud. On peut de cette manière obtenir en outre un quadrisuccinate calcique ; mais ce sel n'a pas été décrit.

Le bisuccinate calcique est composé de $\dot{C}a\dddot{S}c + \dot{H}\dddot{S}c + 2\dot{H}$ et contient 11,5 p. 100 d'eau ; les 2 at. d'eau en sont chassés à 100°.

Le *sel magnésique* cristallise avec plusieurs proportions d'eau différentes. M. *Fehling* a obtenu le sel à 6 at. d'eau de cristallisation, décrit par M. *Dœpping*, par la cristallisation lente d'une dissolution très concentrée. Ce sel devient opaque à l'air.

En abandonnant à elle-même une dissolution très concentrée et sirupeuse de succinate calcique, il se forme, au bout de quelques jours, des cristaux en forme de verrues ; la cristallisation une fois commencée s'accroît plus rapidement, et au bout de deux jours tout le sirop est converti en masse cristalline rayonnée dans laquelle on ne peut pas distinguer la forme des cristaux. Cette masse se dissout lentement dans l'eau ; elle est très dure, inaltérable à l'air, et renferme 40,25 p. 100 d'eau de cristallisation. M. *Fehling* croit par conséquent qu'elle est composée de $2\dot{M}g\dddot{S}c + 11\dot{H}$, qui suppose 41,15 p. 100 d'eau. Cette proportion d'eau est peu ordinaire, et s'il n'est pas moins invraisemblable d'admettre que deux sels qui contiennent des proportions d'eau différentes puissent cristalliser ensemble et former une combinaison chimique, que deux sels dont les bases sont saturées inégalement, on pourrait supposer que ce sel est formé de 1 at. du sel précédent et de 1 at. du suivant.

Le sel auquel je fais allusion s'obtient quand on sature l'acide succinique par du carbonate magnésique, et qu'on évapore la dissolution jusqu'à ce qu'elle dépose des cristaux. Ce sel contient 38,2 p. 100 d'eau, qui correspondent à 5 atomes. Il ne s'effleurit pas à l'air. A 100°, il perd 4 at d'eau et se convertit en $\dot{M}g\dddot{S}c + \dot{H}$; le dernier atome ne s'échappe qu'entre 100° et 200°.

Sel chromique. M. *Fehling* n'a pas pu obtenir le précipité bleu que M. *Berlin* a préparé au moyen du chlorure chromique bleu et du succinate sodique, parce qu'il n'a pas réussi à se procurer le chlorure chromique bleu ; il n'a pas non plus réussi à produire une combinaison avec l'oxyde chromique vert. Dans le IIIe vol. de la 5e édition allemande de mon *Traité de chimie*, j'ai montré que le carbonate chromique, dans la modification violette, se dissout dans l'acide succinique et donne une dissolution bleue, qui produit un sel gris bleuâtre par l'évaporation.

Sel plombique. M. *Fehling* a trouvé que lorsqu'on fait bouillir le sel

Digitized by Google

basique onguentaire, décrit par M. *Dœpping*, dans la liqueur qui lui a donné naissance, il se redissout en grande partie, et que si l'on abandonne cette dissolution à elle-même pendant plusieurs mois, en la préservant de l'acide carbonique, elle dépose des cristaux aciculaires de plusieurs lignes de longueur, qui renferment $\dot{P}b^3 \dddot{S}c^2 + 2\dot{H} = 2\dot{P}b\dddot{S}c + \dot{P}b + 2\dot{H}$. L'analyse n'a toutefois pas donné un résultat satisfaisant. On a aussi obtenu la même combinaison en petits cristaux anhydres.

Bien que ce sel soit anhydre, d'après la formule indiquée, il a cependant fourni un poids atomique d'eau par la dessiccation à 100°, d'où il résulte que le résidu devait être $3\dot{P}b + C^8H^6O^5$.

M. *Fehling* s'est donné beaucoup de peine pour analyser ce sel ainsi modifié (dont M. *Dœpping* nie l'existence), parce qu'il est la base de sa théorie sur la constitution de l'acide succinique. Il avoue cependant lui-même que, quand même l'oxyde plombique fourni par l'analyse s'accordait avec la formule, le carbone ne s'accordait jamais avec elle, et que, lorsqu'il a décomposé le sel par l'hydrogène sulfuré, il a toujours obtenu de l'acide succinique ordinaire, ce dont il s'est assuré par l'analyse centésimale.

Le sel plombique surbasique que nous allons décrire lui semblait mieux justifier ses vues théoriques. Il obtenait ce sel en mélangeant une dissolution de succinate ammonique avec de l'ammonique et en précipitant par l'eau de Goulard; après avoir bien lavé le précipité, il le séchait à 200° sans qu'il changeât de couleur. 2,367 gr. de ce sel ont fourni 0,598 gr. d'acide carbonique et 0,111 gr. d'eau; et 0,638 gr. de sel ont donné 0,54467 gr. d'oxyde plombique. En calculant ces résultats d'après les poids atomiques corrigés on obtient :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	6,898	8	7,408
Hydrogène	0,520	6	0,462
Oxygène.	7,210	5	6,164
Oxyde plombique. .	85,372	5	85,966
	100,000		100,000

Le résultat analytique diffère de celui du calcul, à l'égard du carbone de 0,51 p. 100, et à l'égard de l'oxyde plombique de 0,594. Il est d'une grande importance pour la connaissance du corps $C^8H^6O^5$, qu'on y fasse attention. Si ces données se trouvent confirmées plus tard, on réussira peut-être, à l'aide d'alcool anhydre et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique, à séparer le nouvel acide sans que l'acide succinique se rétablisse.

Je rendrai compte en temps et lieu de quelques expériences intéressantes sur les combinaisons de l'acide succinique avec l'oxyde éthylique et

Digitized by Google

l'oxyde méthylique, car celles-ci surtout me semblent prouver l'existence de l'acide $C^8H^6O^5$.

M. *Fehling* a également examiné la succinamide et la bisuccinamide, et est arrivé aux mêmes résultats analytiques qui avaient été obtenus précédemment. Il a préparé la succinamide, $\cancel{N}H^2 + C^4H^4O^2$, en mélangeant du succinate éthylique avec de l'ammoniaque liquide, et en agitant le mélange de temps en temps pendant quelques jours, tant que le précipité blanc de succinamide qui se forme augmente de volume. On recueille ensuite le précipité sur un filtre, on enlève l'éther par des lavages à l'alcool, et on le dissout dans l'eau bouillante, d'où il se dépose, par le refroidissement, en cristaux aciculaires. A 100° il se dissout dans 8,9 p. d'eau, mais il exige 220 p. d'eau à + 15° pour se dissoudre. Il est presque insoluble dans l'alcool anhydre, et s'y dissout d'autant plus facilement qu'on mélange l'alcool avec une plus grande quantité d'eau. Il est insoluble dans l'éther. Quand on le chauffe rapidement à 300°, il fond et devient légèrement brunâtre. Si on le refroidit immédiatement et qu'on le dissolve dans l'eau bouillante, on obtient de nouveau la succinamide; mais si on l'expose longtemps à 200°, il se décompose, dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient un sublimé de bisuccinamide et un résidu de charbon peu abondant. Le sublimé a une réaction acide, mais on peut l'obtenir à l'état de pureté par des cristallisations dans l'eau.

M. *Fehling* prépare la bisuccinamide d'une manière très simple : il évapore du succinate ammonique à siccité et sublime le résidu; il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau, et ensuite on obtient un sublimé qu'on dissout dans l'eau et qu'on fait cristalliser. Quand on chauffe ces cristaux à une douce chaleur, inférieure à 100°, ils dégagent de l'eau et perdent 15,942 p. 100 de leur poids. Ce qui reste après cette opération est la bisuccinamide. M. *Fehling* croit que les cristaux sont une combinaison de cette dernière avec 2 at. d'eau de cristallisation, mais ils pourraient aussi bien être $\cancel{N}H^3 \dot{\dot{S}} c^2$; on ne peut naturellement tirer aucune conclusion des proportions, parce qu'elles sont les mêmes dans les deux cas.

M. *Fehling* représente la bisuccinamide par la formule $\cancel{N}H^2 + C^8H^6O^4$, c'est-à-dire 1 atome d'amidogène et 1 atome de l'oxyde inférieur de l'acide qui constitue la copule de l'acide sulfurique dans l'acide sulfo-succinique découvert par M. *Fehling*. Cette formule est en effet l'opinion la plus probable qu'on puisse avoir, pour le moment, sur la composition de ce corps. On peut l'envisager d'une manière analogue à l'acide oxamique, comme étant composé d'acide succinique et d'une amide $= \cancel{N}H^2C^4H^2O + C^4H^4O^3$. M. *Fehling* a essayé dans ce but de le saturer par des bases faibles, les bases puissantes exercent, comme l'on sait, une action métamorphosante ; mais il n'a pu réussir à obtenir des combinaisons peu solubles, en en mélangeant la dissolution avec des solutions de sels métalliques. En revanche,

Digitized by Google

a trouvé que lorsqu'on fait digérer la dissolution de ce corps avec de l'oxyde plombique, ce dernier s'y dissout, et qu'une courte ébullition accélère la dissolution sans dégager de l'ammoniaque, ce qui n'a pas lieu quand on évapore la dissolution à l'aide de la chaleur. Par l'évaporation dans le vide, elle se réduit en masse visqueuse qui exige beaucoup de temps pour se dessécher complétement. Quand elle est sèche, elle fond à 100° et se réduit à un liquide limpide. Exposée à l'air, elle en attire rapidement l'humidité ; elle se dissout facilement dans l'eau ; l'alcool la précipite de cette dissolution sous forme d'une masse visqueuse et transparente. D'après l'analyse, cette masse est composée de (ces nombres sont calculés d'après les anciens poids atomiques) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	18,57	24	18,85
Hydrogène.	2,55	36	2,32
Oxygène.	15,91	15	15,56
Nitrogène.	5,23	6	5,50
Oxyde plombique. . .	57,74	4	57,77

qui représentent 3 at. de bisuccinamide, 4 at. d'oxyde plombique, et 3 at. d'eau. Comme l'existence de cette eau n'est qu'une supposition théorique et qu'elle n'en a pas été séparée sous cette forme, il peut bien se faire qu'elle soit contenue dans la combinaison sous forme d'hydrogène et d'oxygène, et il est assez curieux qu'à chaque atome de bisuccinamide il corresponde un atome d'eau ; si l'on suppose que cette eau s'y trouve à l'état d'hydrogène et d'oxygène, la bisuccinamide se trouve convertie en un acide analogue à l'acide oxamique. Cet acide serait formé de 1 at. d'acide succinique et de 1 at. de succinamide $= NH^2C^4H^4O^2 + C^4H^4O^3$. Cette circonstance a échappé à M. *Fehling*, et il est très possible que de cette manière l'opinion théorique qui lui a servi de point de départ soit confirmée. Il n'y a que les 4 at. d'oxyde plombique, au lieu de 3, qui ne s'accordent pas très bien avec cette manière de voir ; mais cette combinaison peut être basique. Du reste, on peut faire la même objection à l'opinion qu'il a avancée. Peut-être pourra-t-on une fois décomposer le sel basique de manière à en obtenir le sel neutre.

M. *Fehling* a essayé d'opérer cette décomposition en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution de ce sel, mais il a continué la décomposition jusqu'à ce que l'acide carbonique cessât de produire un précipité. En évaporant la dissolution dans le vide, il a obtenu une masse blanche, semblable à la porcelaine, qui fondait au-dessous de 100°, et qui contenait 40,15 p. 100 d'oxyde plombique ; cette proportion correspond à un sel acide qui serait formé de 3 at. de l'acide hypothétique et de

Digitized by Google

2 at. d'oxyde plombique, et que M. *Fehling* représente par la formule 3 $(C^8H^3O^4N + \dot{H}O) + 2\,\dot{P}b$.

M. *Fehling* passe ensuite à des considérations théoriques sur la constitution de l'acide succinique. En sa qualité d'élève de l'école de M. *Liebig*, il professe avec une entière confiance les idées théoriques de son maître. On sait que pour expliquer la perte d'eau que les citrates éprouvent à 190°, et que les tartrates doubles d'oxyde antimonique et d'autres bases éprouvent à 200°, M. *Liebig* supposait que l'eau que l'on obtenait ainsi n'était pas engendrée à cette température aux dépens des éléments de ces acides, mais qu'elle était combinée sous forme d'eau avec ces acides, et qu'elle ne pouvait en être séparée que de cette manière. M. *Liebig* admettait en conséquence que l'acide citrique était formé de $C^{12}H^{10}O^{11}$ et saturait 3 at. de base, et que l'acide tartrique était composé de $C^8H^4O^8$ et était un acide bibasique: ou bien, en envisageant aussi l'eau comme base, ces deux acides pouvaient être considérés comme saturant 4 at. de base. De là est résultée la fameuse doctrine des acides polybasiques que M. *Liebig* et son école ont embrassée, quoiqu'à la même époque j'aie prouvé par des expériences que l'eau qui se sépare n'est pas toute formée, mais est un produit de décomposition, et que j'aie réussi à isoler les produits de métamorphoses. Mais M. *Liebig* ne tolère pas qu'on relève ses erreurs, et son école ne se permet pas de les reconnaître.

La théorie de M. *Fehling* sur la constitution de l'acide succinique repose sur celle que M. *Liebig* a mise en avant pour l'acide citrique et l'acide tartrique. Il admet que les sels plombiques, dont il a été question plus haut et dont l'analyse ne justifie pas complétement les formules qu'il en a déduites, sont composés d'acide succinique anhydre et de 3 ou 5 at. d'oxyde plombique, que ce que l'on a considéré jusqu'à ce jour comme de l'acide succinique anhydre est $C^8H^6O^5 + \dot{H}$, mais que cette eau ne peut en être enlevée qu'à une température qui décompose aussi en même temps l'acide, parce que cet acide est un acide tribasique et que cette eau constitue l'un des trois atomes de base. Ce que nous considérons comme 2 at. de $\dot{K}C^4H^4O^3$ est, dans la théorie de M. *Fehling*, 1 at. de succinate potassique neutre, dont la formule est

$$\left.\begin{matrix}2\dot{K}\\ \dot{H}\end{matrix}\right\} C^8H^6O^5.$$

Comme la base de cette théorie, c'est-à-dire les sels plombiques basiques dont il a été question, paraissait un peu chancelante à M. *Fehling* même, il a cherché à trouver un nouvel appui dans la formule qu'il a établie pour la bisuccinamide. Or, quand on place cette formule à côté de celle de la succinamide, on doit reconnaître qu'elle ne prouve rien quant

Digitized by Google

à la nature de l'acide succinique, tandis que la succinamide est en harmonie parfaite avec l'opinion ordinaire. Cette théorie est donc purement imaginaire et n'est établie sur aucun fait bien démontré.

ACIDE MALIQUE. M. *Ilisch* (1) a examiné le suc des pommes de terre et a trouvé que l'acide libre qu'il contient est de l'acide malique, ce dont il s'est assuré sur l'analyse de quelques uns de ses sels et par l'analyse par combustion.

MALATE PLOMBIQUE. M. *Rieckher* (2) a essayé de produire un malate plombique basique en précipitant réciproquement du bimalate ammonique par de l'acétate plombique tribasique. Le précipité n'était pas cristallin et était du malate plombique neutre avec 3 at. de cristallisation. Il a trouvé que lorsqu'on chauffe ce sel à 100° il fond et perd son eau de cristallisation, et que si on le chauffe à 220° il perd encore 1 at. d'eau et se convertit en fumarate plombique, dont il a déterminé la composition par l'analyse élémentaire par combustion. Il a trouvé en outre que, lorsqu'on fond du malate potassique avec de l'hydrate potassique, il se convertit en acétate et oxalate potassique. 3 at. d'acide malique donnent naissance à 2 at. d'acide oxalique et à 2 at. d'acide acétique.

ACIDE FUMARIQUE ET FUMARATES. — L'on sait, d'après les expériences de M. *Pelouze*, que l'acide malique se décompose à la distillation sèche; il donne d'abord de l'eau, puis de l'acide maléique, et si la température ne dépasse pas 200°, il reste finalement de l'acide fumarique comme résidu, qui se fige par le refroidissement. Ces deux acides et l'acide aconitique sont isomériques et sont composés de $\dot{H} + C^4H^2O^3$. Jusqu'à présent ils avaient été peu étudiés, et ont fait dernièrement l'objet de recherches approfondies dans le laboratoire de M. *Liebig*. Nous désignerons, dans ce qui suit, l'acide fumarique par $\dot{\dot{F}}u$, et l'acide maléique par $\dot{\dot{M}}l$.

M. *Rieckher* (3) a étudié l'acide fumarique. Cet acide possède des caractères qui servent à le distinguer facilement de l'acide maléique. Ce dernier est très soluble dans l'eau, fond à 130° et sublime à 160°. L'acide fumarique exige 200 p. d'eau froide pour se dissoudre; mais il se dissout plus facilement dans l'alcool et dans l'éther; il fond difficilement et ne se volatilise pas à 200°; mais quand on élève la température davantage, il se volatilise en se convertissant en acide maléique. Il ne se suroxyde pas quand on le traite par l'acide nitrique; l'acide sulfurique froid ne l'attaque pas; mais quand on chauffe, il dégage de l'acide sulfureux. On peut le faire bouillir avec du chlorure platinique, du bichromate potassique e de l'hyperoxyde plombique sans qu'il en soit altéré.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 246.
(2) Archiv. der Pharm., XXXIX, 23.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 31.

Digitized by Google

Le *sel potassique* cristallise lentement et s'étend en végétations le long des bords du liquide. Il dépose au fond du vase de petits prismes striés qui contiennent 2 at. ou 16 p. 100 d'eau de cristallisation, qu'il perd à 100°. Il est très soluble dans l'eau et très peu dans l'esprit de vin, de sorte que l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse sous forme de sirop épais qui, au bout de douze à vingt-quatre heures, se prend en poudre cristalline qui contient la même proportion d'eau.

Quand on ajoute à la dissolution du sel neutre 1 at. d'acide fumarique, on obtient, par l'évaporation, des cristaux distincts d'un sel acide = $\dot{K}\,\dddot{Fu} + \dot{H}\,\dddot{Fu}$; il ne contient pas d'eau de cristallisation. Quand on le précipite d'une dissolution concentrée de sel neutre, il affecte la forme de poudre cristalline ou d'aiguilles déliées. Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le sel neutre.

Le *sel sodique* cristallise en aiguilles ou en prismes qui contiennent 3 at. d'eau de cristallisation. L'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse sous forme de poudre cristalline. Le sel acide cristallise en petites lames groupées en forme de verrues; il se dissout dans l'esprit de vin faible, mais en est précipité par l'alcool. A 200° il commence à perdre l'excès d'acide, qu'on peut en grande partie séparer par la sublimation. M. *Rieckher* en conclut que ce sel n'est pas une combinaison chimique, mais une simple réunion par cristallisation de l'acide avec le sel neutre; il est toutefois bien probable qu'il est dans l'erreur à cet égard.

Le *sel ammonique* n'a été obtenu qu'à l'état acide, en grands cristaux bien distincts, qui sont des modifications du cuboctaèdre ou du prisme carré droit. Il ne renferme point d'eau de cristallisation comme le sel potassique, et se dissout dans l'eau et dans l'alcool étendu.

Il paraît que les fumarates alcalins ne produisent pas de sels doubles par leur combinaison mutuelle.

Le *sel barytique* est très peu soluble; cependant il ne se précipite pas au moment de sa formation; si l'on frotte les parois intérieures du vase qui contient la dissolution avec une baguette de verre, le sel se dépose en grains cristallins sur les endroits frottés, et continue à s'y déposer pendant plusieurs heures. Il se précipite sous forme de poudre quand on mélange des dissolutions bouillantes et concentrées. Il ne contient pas d'eau. On n'a pas découvert de sel barytique acide.

Le *sel strontique* se comporte comme le sel barytique; cependant il se dépose plus rapidement. Il renferme 3 at. ou 21,08 p. 100 d'eau, qui ne s'échappent complétement qu'à 200°.

Le *sel calcique* se rencontre dans la nature, dans la fumaria officinalis, qui a donné le nom d'acide fumarique à l'acide. On l'obtient en dissolvant l'acide dans une dissolution d'acétate calcique et évaporant; le fumarate calcique se dépose peu à peu en petits cristaux durs et très brillants, qui

Digitized by Google

sont très peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'esprit de vin. Il contient 3 at. ou 25,77 p. 100 d'eau.

Le *sel magnésique* ne cristallise pas, mais se réduit en masse sirupeuse, qui ressemble au tartarus boraxatus. Quand on mélange l'acide avec de l'acétate magnésique, qu'on fait évaporer, qu'on chauffe ensuite le résidu au bain-marie, tant qu'il dégage de l'acide acétique, puis qu'on reprend la masse saline par l'alcool, on obtient le fumarate magnésique sous forme d'une poudre blanche, qui renferme 4 atomes ou 34 p. 100 d'eau, dont la moitié s'échappe à 100°, et le reste au-dessous de 200°. Il est très soluble dans l'eau.

Le *sel manganeux* est une poudre blanche-jaunâtre qui se forme quand on dissout de l'acide fumarique à l'aide de la chaleur dans de l'acétate manganeux ; il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et contient 3 at. ou 24,11 p. 100 d'eau, qui s'échappent à 100°.

Le *sel ferreux* n'a pas été examiné. Le *sel ferrique* ne peut pas s'obtenir directement au moyen de l'acide fumarique et de l'hydrate ferrique. Le fumarate potassique neutre produit dans le chlorure ferrique neutre un précipité brun-cannelle volumineux, qui est un sel basique renfermant 2 at. d'acide sur 1 at. d'oxyde ferrique. La composition du précipité ne change pas quand on précipite à chaud ou à froid.

Le *sel cobaltique*, préparé au moyen de l'acétate cobaltique comme le sel magnésique, est une poudre rose qui contient 3 at. ou 23,72 p. 100 d'eau. Il est très soluble dans l'eau, et se réduit en masse gommeuse par la dessiccation.

Le *sel niccolique* s'obtient de la même manière sous forme de poudre vert pâle, contenant 4 at. ou 29, 3 p. 100 d'eau, dont 3 at. s'échappent à 100°, et le quatrième à une température inférieure à 200°. Il est très soluble dans l'eau et dans l'esprit de vin faible.

Sel zincique. Quand on évapore à l'aide de la chaleur un mélange d'acide fumarique et d'acétate zincique, on obtient le fumarate zincique en grands prismes à 4 pans, inaltérables à l'air, et qui renferment, pour 2 at. de sel, 3 at. ou 13,1 p. 100 d'eau, qu'ils perdent à 120°. Par l'évaporation spontanée on obtient des cristaux qui renferment 4 at. ou 28,62 p. 100 d'eau, et qui s'effleurissent à l'air. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool étendu.

Sel plombique. L'acide fumarique en dissolution produit un précipité pulvérulent dans l'acétate plombique. Quand on mélange des dissolutions bouillantes et très étendues, elles déposent des aiguilles déliées et scintillantes. Il renferme 2 at. ou 10,06 p. 100 d'eau. Quand on précipite par l'acide fumarique un mélange très étendu d'acétate plombique neutre et d'une petite quantité d'acétate plombique basique, il se forme un précipité volumineux qui contient 3 at. ou 14,34 p. 100 d'eau ; il est un peu soluble

Digitized by Google

dans l'eau bouillante, très peu dans l'eau froide, et insoluble dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide nitrique, et produit, à ce qu'il paraît, un sel double avec le nitrate plombique.

Lorsqu'on précipite l'eau de Goulard par l'acide fumarique, ou quand on traite le sel neutre par l'ammoniaque, on obtient un sel basique composé de $\dot{P}b^3 \dddot{F}u$.

On obtient un autre sel basique quand on précipite l'eau de Goulard par du bifumarate potassique ; il se forme un précipité volumineux qui tombe cependant rapidement, qui perd à 130° toute l'eau qu'il contient, et dont la composition est, après cette opération, $3\dot{P}b + 2\dddot{F}u$.

Le *sel cuivrique* s'obtient en dissolvant l'acide fumarique à l'aide d'une douce chaleur dans une dissolution d'acétate cuivrique. Il se dépose, par le refroidissement, sous forme d'une poudre cristalline vert bleu. Si, au contraire, on fait bouillir la solution saline avec l'acide fumarique, l'acide ne se dissout pas. Ce sel contient 3 at. ou 23,23 p. 100 d'eau, dont 2 at. s'échappent à 100°, et dont le troisième n'en est chassé qu'à une température voisine de 200°. Il commence déjà à se décomposer à 230°. La dissolution de ce sel dans l'ammoniaque caustique produit, quand on la mélange avec de l'alcool, du fumarate cuivrico-ammonique sous forme d'aiguilles bleues, douées d'un éclat soyeux.

Le *sel mercureux* préparé par double décomposition est un précipité pulvérulent, cristallin, blanc, qui ne contient pas d'eau de cristallisation. L'acide fumarique précipite cette combinaison à froid quand on le mélange avec le nitrate mercureux ; mais sous l'influence de la chaleur, l'acide nitrique s'empare de nouveau de l'oxyde mercureux et sépare l'acide fumarique.

Le *sel mercurique* se produit quand on mélange le chlorure mercurique avec du fumarate potassique, et forme un précipité blanc-jaunâtre qui, à l'aide du microscope, paraît être un mélange d'aiguilles jaunes avec une poudre cristalline blanche. L'acide fumarique ne décompose pas le chlorure mercurique.

Le *sel argentique* est un précipité anhydre qui s'obtient par double décomposition. Quand on le chauffe, il détonne comme la poudre à canon.

Il paraît que l'acide fumarique ne forme pas de combinaison avec l'oxyde chromique, l'oxyde antimonique, ni avec l'alumine.

A la fin du mémoire, M. *Rieckher* déclare qu'il n'a pas pu considérer l'acide fumarique comme un acide bibasique, parce qu'il ne produit pas de sels acides avec la baryte, l'oxyde argentique, ni avec les bases qui appartiennent à la série du magnésium.

ACIDE MALÉIQUE ET MALÉATES. — M. *Büchner* (1) a étudié l'acide ma-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 57.

Digitized by Google

léique, que M. *Liebig* avait déjà signalé comme un acide bibasique à la suite d'une analyse du bimaléate argentique. M. *Büchner* nous apprend les caractères qui servent de bases à l'école de M. *Liebig* pour l'appréciation d'un acide bibasique : le caractère distinctif d'un acide bibasique est de produire des sels acides avec la chaux, la baryte et l'oxyde argentique. L'acide sulfurique jouit des mêmes propriétés ; cependant l'on n'a pas encore entendu dire que cette école considère l'acide sulfurique comme un acide bibasique, mais elle l'annoncera probablement dans la suite si elle veut être conséquente avec elle-même. Dans l'extrait que nous allons faire de ce travail, nous passerons néanmoins cette opinion arbitraire sous silence, et nous rendrons compte des résultats d'après la manière de voir ordinaire.

On obtient l'acide maléique en quantité plus considérable, en poussant la distillation rapidement dans une cornue spacieuse et en ne la remplissant qu'au quart d'acide malique. On la retire du feu dès que le résidu s'épaissit, devient visqueux et opaque. La distillation continue encore pendant quelques instants, puis le résidu se fige et est alors de l'acide fumarique sec. Si l'on prolonge la distillation plus longtemps, l'acide fumarique brunit et dégage des produits empyreumatiques. L'acide maléique est en dissolution dans la liqueur distillée; on l'obtient, par l'évaporation, en prismes rhomboïdaux obliques, terminés par quatre pans. Il s'effleurit facilement par l'évaporation spontanée ; il a une saveur acide mordicante et laisse un arrière-goût un peu métallique. Il est très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Le *sel potassique* se dépose lentement d'une dissolution sirupeuse sous forme de cristaux fibreux, mous comme la cire. Quand on mélange la dissolution concentrée de ce sel avec de l'alcool, il se précipite en poudre blanche, cristalline et agglutinée, qui ne renferme pas d'eau. On obtient le *sel acide* en mélangeant le sel neutre avec un poids atomique d'acide maléique et évaporant ; il se dépose peu à peu en cristaux dont la forme est moins distincte, et qui sont composés de $\dot{K}\,\dddot{M}l + \dot{H}\,\dddot{M}l + \dot{H}$. L'atome d'eau de cristallisation ne s'échappe pas à 100°. Ce sel est très soluble dans l'eau, mais l'alcool ne le dissout pas et n'en extrait pas même l'excès d'acide.

Le *sel sodique* cristallise encore plus difficilement que le sel potassique. Il se réduit en un sirop épais qui se pénètre à la longue d'aiguilles déliées. Pour l'obtenir à l'état sec, il faut le séparer du sirop à l'aide de l'alcool anhydre, et enlever le sirop par des lavages à l'alcool, jusqu'à ce qu'après en avoir chassé l'alcool, il se laisse réduire en poudre. A cet état l'alcool lui a enlevé la majeure partie de son eau de cristallisation, de sorte qu'il n'en contient plus que 1 at. ou 5,279 p. 100 sur 2 at. de sel; il n'en renferme même pas autant, car l'expérience n'a fourni que 4,43 à 4,5 p. 100. d'eau.

Digitized by Google

Le *sel acide* est très peu soluble et s'obtient facilement en cristaux prismatiques dérivés du rhomboèdre. Sa composition s'exprime par la formule $\dot{N}a\,\dddot{M}i + \dot{H}\,\dddot{M}i + 6\dot{H}$. Ces 6 at. d'eau de cristallisation correspondent à 34,49 p. 100 d'eau et s'échappent entièrement à 100°. On peut l'obtenir sous forme d'aiguilles en précipitant le sel neutre avec de l'acide maléique ou avec de l'acide acétique. Il est insoluble dans l'alcool, et ce dernier le précipite de sa dissolution aqueuse.

M. *Buchner* signale l'existence d'un sel double formé de 1 at. du sel potassique et de 1 at. du sel sodique, qu'il a préparé en évaporant à consistance sirupeuse une dissolution contenant 1 at. des deux sels, et qui a déposé quelques aiguilles cristallines dans une masse gélatineuse. En traitant cette dernière par l'alcool, il a obtenu un précipité qui, d'après l'analyse, contenait les deux sels dans les proportions dans lesquelles il les avait mélangés : or, comme les deux sels sont insolubles dans l'alcool, il aurait obtenu le même résultat avec des proportions quelconques. Cette expérience ne prouve donc rien du tout.

Le *sel ammonique* est déliquescent et plus difficile à préparer que le sel potassique ; mais on peut le précipiter de sa dissolution concentrée au moyen de l'alcool, et l'obtenir ainsi à l'état sec. Le *sel acide* cristallise en lames qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation ; il est très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et n'est pas déliquescent.

Le *sel barytique* se précipite en grains cristallins quand on mélange une dissolution concentrée d'acétate barytique avec de l'acide maléique concentré, en ayant soin de ne pas saturer toute la baryte de l'acétate. Quand la dissolution est chaude, il se dépose, pendant le refroidissement, en aiguilles brillantes groupées en étoiles. Si l'on évapore la liqueur à l'aide de l'ébullition, il se précipite en lames laiteuses, grasses au toucher. Il contient 2 at. d'eau de cristallisation, dont il en perd 1 à 100°.

Le *sel acide* s'obtient en saturant l'acide maléique par le sel neutre et évaporant ; quand la concentration est assez avancée il se dépose sous forme d'aiguilles qui contiennent 5 at. ou 19,67 p. 100 d'eau. A 100° il perd toute son eau de cristallisation et laisse $\dot{B}a\,\dddot{M}i + \dot{H}\,\dddot{M}i$. Ce sel est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Le *sel strontique* est très soluble dans l'eau et cristallise en aiguilles fines et soyeuses qui contiennent 5 atomes d'eau de cristallisation, dont il perd 4 at. à 100°.

Le *sel acide* cristallise en petits prismes droits, renfermant 4 at. d'eau de cristallisation qui s'échappent à 100°.

Le *sel calcique* est très soluble et cristallise en aiguilles fines qui contiennent 1 at. d'eau qui s'échappe à 100°. Il est insoluble dans l'alcool.

Le *sel acide* cristallise en prismes rhomboïdaux, contenant 5 at. d'eau de cristallisation, qu'il conserve pendant l'exposition à l'air, mais qui

Digitized by Google

s'échappent à 100°. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

Le *sel magnésique* est déliquescent et incristallisable. Au moyen de l'alcool on peut le séparer à l'état pulvérulent et le sécher ; il contient 4 at. d'eau de cristallisation, dont il perd 3 at. à 100°.

Le *sel acide* cristallise très facilement en prismes transparents qui appartiennent au système rhomboïdal. Il contient 6 at. d'eau de cristallisation ; mais à 100° il perd 7 at. ou 34,5 p. 100 d'eau ; de sorte que l'atome d'acide qui est combiné avec le sel neutre devient anhydre $= \dot{M}g\,\dddot{M}l^2$. Il est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

M. *Buchner* n'a pas examiné les autres sels terreux, ni les sels manganeux et ferreux.

Le *sel ferrique* est très soluble dans l'eau et produit, par l'évaporation, une masse butyreuse rouge-brun.

Le *sel niccolique* est très soluble et cristallise d'une dissolution concentrée, sous forme de croûte saline vert pâle, qui se forme à la surface et tombe ensuite au fond de la liqueur. Il est insoluble dans l'alcool et contient 1 at. ou 4,37 p. 100 d'eau.

Le *sel zincique* est également très soluble et produit à la surface, pendant l'évaporation prolongée d'une dissolution très concentrée, une croûte saline qui tombe ensuite au fond du vase. Il est insoluble dans l'alcool et contient 2 at. ou 16,71 p. 100 d'eau.

Le *sel plombique* est un précipité caillebotté qui ne tarde pas à se convertir en écailles cristallines. Il renferme 4 at. d'eau et en perd 2 at. à 100°.

Le *sel cuivrique* s'obtient en mélangeant de l'acétate cuivrique avec de l'acide maléique et évaporant ; il se dépose peu à peu en petits cristaux bleu clair, qui renferment 1 at. ou 9,17 p. 100 d'eau, qu'ils perdent à 100°. Après que ce sel s'est déposé, il est presque insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique étendu. L'alcool précipite de sa dissolution dans l'ammoniaque caustique une farine cristalline d'un bleu foncé, qui est composée de 1 équivalent d'ammoniaque, 1 at. de sel, et 2 at. ou 14,5 p. 100 d'eau.

Le *sel argentique* est un précipité pulvérulent qui devient cristallin quand on le laisse dans la liqueur qui lui a donné naissance. Il est anhydre.

Le *sel acide* se forme quand on abandonne à lui-même un mélange de nitrate argentique et d'acide maléique d'une certaine concentration, mais assez dilués ; il dépose des aiguilles fines et brillantes, qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation et qui sont composées de $\dot{A}g\,\dddot{M}l + \dot{H}\dddot{M}l$.

Acide saccharique et saccharates. — L'acide qu'on obtient conjointement avec l'acide oxalique quand on traite le sucre par l'acide nitrique, et que *Scheele* avait considéré comme de l'acide malique, a été

Digitized by Google

isolé et analysé par M. *Hess* (Rapport 1838, p. 265, éd. s.). Ce chimiste l'a trouvé composé de $C^6H^8O^7$ et l'a appelé acide saccharique. L'année suivante, il a été étudié par M. *Thaulow* dans le laboratoire de Giessen (Rapport 1839, p. 382, éd. s.) et conformément aux directions données par M. *Liebig*. M. *Thaulow* a déclaré que cet acide est un acide 5 — basique, qui, à l'état hydraté, se compose de $C^{12}H^{10}O^{11} + 5\dot{H}$, dont 2 at. d'eau peuvent être remplacés par des bases, tandis que les 3 autres atomes d'eau ne peuvent être remplacés que lorsqu'on fait bouillir l'acide avec un grand excès d'acétate plombique basique : alors les 5 at. d'eau sont remplacés par 5 at. d'oxyde plombique.

M. *Hess* a protesté contre cè résultat (Rapport 1840, p. 167), et a montré que, lorsqu'on décompose le sel de M. *Thaulow* par l'hydrogène sulfuré, il donne lieu à un autre acide, outre l'acide saccharique, et qu'on peut séparer ces acides au moyen de leur sel zincique. Les choses en sont ensuite restées là jusqu'à l'année dernière, où M. *Heintz* a entrepris, sous la direction de M. H. *Rose*, une recherche sur l'acide saccharique et sur ses combinaisons.

M. *Heintz* (1) a trouvé que la méthode la plus avantageuse pour préparer l'acide saccharique est la suivante. On dissout dans une capsule de porcelaine une livre de sucre dans trois livres d'acide nitrique d'une densité de 1,25 à 1,30, et l'on chauffe jusqu'à ce que l'on aperçoive des bulles d'acide nitreux ; on retire alors la capsule du feu et on la laisse refroidir jusqu'à 50°, température que l'on entretient ensuite à l'aide d'une lampe à esprit de vin, dont on dispose la flamme de manière que la température reste stationnaire à 50°. On agite la liqueur de temps en temps, et l'on continue la digestion jusqu'à ce que la couleur verte, due à l'acide nitreux, ait disparu. On ajoute alors à la liqueur un volume d'eau égal au sien, on la sature avec de la potasse et l'on y verse de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'elle répande l'odeur de cet acide ; au bout de quelques jours on trouve dans la liqueur des cristaux de bisaccharate potassique, qui peut continuer à se déposer pendant plusieurs semaines. Le sel est coloré, on le met égoutter sur du papier joseph, et on le redissout dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par le refroidissement ; au bout de quelques cristallisations on l'obtient parfaitement pur et blanc.

Par cette méthode, il se forme à peine une trace d'acide oxalique (2)

(1) Pogg. Ann., LXI, 315.

(2) M. *Scholvin* a observé (Archiv. der Pharm., 39) que lorsqu'on emploie pour la préparation de l'acide saccharique une dissolution de 1 p. de sucre de canne dans 6 p. d'acide nitrique de 1,25 D., et qu'on ajoute de temps en temps de l'alcool, on n'obtient point d'ocide oxalique, même en chauffant fortement, et que, s'il s'est formé avant l'addition de l'alcool, il disparaît de

Digitized by Google

dans la liqueur, et, relativement au poids du sucre employé, près de 6 p. 100 de sel acide; tandis que lorsqu'on attaque le sucre avec le concours d'une chaleur plus forte, on en obtient à peine 1/3 p. 100.

Quand on sature le sel acide par de la potasse et qu'on précipite l'acide par un sel plombique, on obtient un précipité qui est le plus souvent un sel double dont il est très difficile d'extraire l'acide pur. La précipitation par le chlorure barytique ne donne pas non plus un résultat satisfaisant, parce qu'il est très difficile, ou même impossible, d'éviter un excès d'acide sulfurique ou de saccharate barytique.

M. *Heintz* préfère précipiter l'acide par un sel cadmique neutre et décomposer le précipité dans l'eau par l'hydrogène sulfuré, après l'avoir bien lavé; l'acide qu'on obtient ainsi ne renferme pas de base et laisse, par la combustion, un charbon qui disparaît sans résidu. (Il faut faire observer ici que le cadmium est un métal assez volatil, et qu'il faut s'assurer de l'absence de cadmium en neutralisant l'essai par la potasse, et en y faisant passer ensuite un courant d'hydrogène sulfuré.) Cet acide ne contient pas non plus trace de l'acide cadmique qui a servi à la précipitation. On n'a pas pu réussir à le faire cristalliser. Après avoir été exposé pendant six semaines dans le vide sur l'acide sulfurique, il s'est réduit en une masse amorphe et dure qui s'humectait rapidement à l'air. M. *Heintz* attribue les points cristallins que d'autres chimistes ont observés dans cet acide, à la présence de petites quantités de bases, dont le sel se dépose quand l'acide a acquis une grande concentration. L'acide saccharique est très soluble dans l'alcool, mais il ne se dissout pas dans l'éther. L'acide sulfurique le noircit et l'acide nitrique le convertit en acide oxalique. Quand on fond le sel potassique avec de l'hydrate potassique, l'acide se scinde en 1 at. d'acide oxalique, 1 at. d'acide acétique et 1 at. d'eau, qui contiennent ensemble exactement les éléments de 1 at. d'acide saccharique.

La dissolution concentrée de cet acide se décompose sous l'influence de l'ébullition, elle devient peu à peu jaune, puis brun clair. Ni l'acide ni ses sels ne dégagent l'odeur de sucre brûlé ou d'acide tartrique brûlé quand on les soumet à la distillation sèche.

Le *sel potassique* est très soluble et cristallise difficilement et peu distinctement; il faut pour cela employer une assez grande quantité de sel, le faire bouillir et faire cristalliser par le refroidissement. Il est anhydre et ne s'altère pas à l'air, s'il n'est pas humide auparavant.

Le *sel acide* cristallise facilement; il est très soluble dans l'eau bouillante, mais exige 88 à 90 parties d'eau à 6 ou 8° pour se dissoudre. Il contient 1 at. de sel neutre et 1 at. d'acide hydraté, mais point d'eau de cristallisation.

nouveau après qu'on en a ajouté. Il se dégage à sa place du nitrite éthylique et un peu d'acide cyanhydrique.

Digitized by Google

Le *sel sodique* neutre et le *sel acide* sont si solubles dans l'eau qu'il se réduisent en sirops, dans lesquels on peut seulement apercevoir des traces de cristallisation ; le sel acide s'obtient ordinairement par la dessiccation, sous forme de masse gommeuse.

Le *sel ammonique* neutre est déliquescent. Le *sel acide* cristallise facilement en prismes à 4 pans. Il ne contient pas d'eau de cristallisation et se dissout plus facilement que le sel potassique acide.

Le *sel barytique* précipité à froid se présente en flocons, tandis que d'une dissolution bouillante il se précipite en poudre cristalline qui, au microscope, paraît être composée de prismes. Le sel précipité à froid se dissout pendant le lavage, tandis que le sel cristallin se dissout beaucoup moins et se laisse bien laver. Il est anhydre.

Le *sel calcique* est un précipité floconneux. Il est un peu soluble dans l'eau froide et se dissout bien dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le refroidissement en poudre cristalline, formée de prismes rhomboïdaux, reconnaissables au microscope. Il contient 1 at. d'eau de cristallisation.

Le *sel magnésique* ne se précipite pas par la double décomposition ; mais quand on fait évaporer la liqueur, il se dépose en lames minces. Quand on fait bouillir du carbonate magnésique avec un excès de bisaccharate potassique, il ne se dissout pas, mais se convertit en une poudre cristalline, tandis que le sel potassique devient neutre. Il contient 3 at. d'eau de cristallisation, qui s'échappent sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'on arrose avec de l'eau le sel desséché, il reprend son eau de cristallisation avec dégagement de chaleur et se convertit en une croûte saline dure. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et dépose par le refroidissement des grains cristallins. Il se dissout dans la potasse caustique. L'acide acétique ne sépare pas de cette dissolution le sel acide, ce qui paraît indiquer qu'il se forme un sel double soluble entre la potasse et la magnésie.

Le *sel ferreux* s'obtient en dissolvant du fer métallique dans l'acide. Après l'évaporation dans le vide, il reste sous forme d'une masse gommeuse.

L'*hydrate ferrique* se dissout dans l'acide saccharique et dans le sel potassique acide, et forme une liqueur jaune qu'on ne peut guère séparer de l'hydrate non dissous et qui est probablement un sel basique.

Le *sel zincique* s'obtient, soit en dissolvant du zinc dans l'acide, soit à l'aide de l'ébullition par double décomposition. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement en aiguilles cristallines qui contiennent 1 at. d'eau de cristallisation. Quand on le sèche fortement, il perd la moitié de son eau, et renferme ensuite 1 at. d'eau sur 2 at. de sel.

Le *sel cadmique*, précipité à froid par double décomposition, est floconneux et peu soluble dans l'eau. Si l'on mélange des dissolutions bouil-

Digitized by Google

lantes et qu'on continue à faire bouillir, on l'obtient sous forme de poudre cristalline facile à laver. Quand on fait bouillir dans l'eau le précipité qui s'est formé à froid, il s'agglutine en forme de boule, comme une résine, et devient dur et cassant par une ébullition prolongée. Il est anhydre.

Sel plombique. M. *Heintz* a trouvé qu'il n'est pas possible par double décomposition de produire un saccharate plombique qui ne contienne pas une quantité plus ou moins grande d'un sel double formé d'oxyde plombique, d'acide saccharique et de l'acide du sel plombique employé.

Quand on fait bouillir du saccharate potassique avec du nitrate plombique, on obtient un précipité floconneux qui ne tarde pas à se réunir et à former une masse résineuse, puis on aperçoit des paillettes cristallines qui se forment; si à cette époque on décante la liqueur, elle dépose par le refroidissement des écailles cristallines blanches qui, au microscope, paraissent être des tables hexagones régulières, et qui sont composées de $\dot{P}b\,\dddot{N} + \dot{P}b\,C^6H^8O^7$. Ce sel est presque insoluble dans l'eau et détone quand on le chauffe fortement. Le précipité que forme le nitrate plombique contient toujours une certaine quantité de ce sel double.

La même chose a lieu avec l'acétate plombique. Tous les précipités qu'il produit avec un saccharate contiennent tous plus ou moins d'acétate plombique. On a aussi préparé le sel plombique de M. *Thaulow*, et on a trouvé par l'analyse qu'il est composé de saccharate plombique basique, d'acétate plombique basique et de carbonate plombique. Quand on le décompose par l'hydrogène sulfuré, on obtient une liqueur acide qui répand l'odeur de l'acide acétique, et dont on peut séparer ce dernier par la distillation; le résidu dans la cornue est de l'acide saccharique concentré qui a encore l'odeur de l'acide acétique. Cette opération prouve que la théorie de M. *Liebig*, la composition de l'acide saccharique, ainsi que la propriété d'être un acide polybasique, est une hypothèse qui manque de fondement.

M. *Heintz* n'a pas essayé de préparer le sel plombique en décomposant le carbonate plombique par l'acide saccharique.

Le *sel bismuthique* est un précipité blanc, floconneux, qui se forme lorsqu'on verse du nitrate bismuthique, mélangé avec de l'eau, dans une dissolution de saccharate potassique. Sa composition est représentée par la formule $\dddot{B}iC^6H^8O^7$, qui prouve qu'il est basique; on l'obtient rarement pur et exempt d'un autre sel moins basique. Le sel pur contient 71,15 p. 100 d'oxyde bismuthique. Dans dix préparations différentes on ne l'a obtenu que deux fois de la composition normale. Les autres ont fourni un sel qui contenait entre 67,15 et 68,58 p. 100 d'oxyde bismuthique, qui par conséquent était moins basique, et les analyses par combustion ont fourni moins d'hydrogène que la formule n'en exige. De sorte qu'il est

Digitized by Google

possible que l'oxyde bismuthique, sous l'influence d'une certaine température, produise dans le sel moins basique une métamorphose analogue à celle que l'oxyde antimonique produit sur les tartrates. Toutefois cette métamorphose ne peut être que partielle, car les résultats des analyses ne conduisent pas à des rapports d'atomes entiers. Ce sel ne contient ni potasse ni acide nitrique.

Sel cuivrique. L'acide saccharique dissout l'hydrate cuivrique et donne une dissolution bleue; quand l'acide approche de la saturation, il se forme un précipité vert. Ce précipité est soluble dans l'eau, de sorte qu'il se dissout pendant le lavage. La dissolution ne le dépose pas pendant l'évaporation, mais elle se réduit en une masse verte amorphe. Il ne se précipite pas par double décomposition; M. *Heintz* n'a pas pu produire le sel double avec la potasse, qui a été signalé par M. *Hess.*

Le *sel argentique* s'obtient quand on mélange du nitrate argentique avec une dissolution de bisaccharate potassique. Il est cependant plus avantageux de précipiter du saccharate potassique neutre par du nitrate argentique, en ayant soin de ne pas décomposer tout le sel potassique. Quand on le précipite dans l'ordre inverse, il noircit facilement; il constitue une poudre cristalline qui se dissout dans l'eau chaude, d'où il se dépose en écailles cristallines qui ressemblent parfaitement au sel plombique; il est neutre et anhydre. L'ammoniaque le dissout facilement; mais la dissolution ne tarde pas à précipiter de l'argent métallique, et si l'on fait bouillir, le verre se recouvre d'une surface miroitante.

Après avoir décrit toutes ces expériences, M. *Heintz* se demande de quelle manière il faut envisager cet acide. Il est évident qu'il ne possède pas la composition compliquée avancée par MM. *Liebig* et *Thaulow;* mais faut-il représenter son atome par $\dot{H} + C^6H^8O^7$, ou par $2\dot{H} + C^{12}H^{16}O^{14}$? M. *Heintz* déplore que les expériences ne donnent aucun éclaircissement à cet égard, mais il considère la première formule, qui est la plus simple, comme la plus plausible. Je ferai observer qu'aucune expérience ne peut décider la question, qu'il faut seulement être conséquent dans le jugement que l'on porte, et que c'est ce qui a conduit M. *Heintz* au choix qu'il a fait.

Acide benzoïque. Préparation. — M. *Wœhler* (1) a proposé la méthode suivante pour préparer l'acide benzoïque : on dissout du benjoin à l'aide de la chaleur dans un volume d'alcool, de 0,833 D, égal au sien; on mélange la dissolution encore chaude peu à peu avec de l'acide chlorhydrique fumant, jusqu'à ce que la résine commence à se précipiter, et l'on distille ensuite aussi longtemps que la consistance du résidu le permet; on laisse refroidir un peu, on rajoute de l'eau bouillante, et l'on recommence

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 245.

Digitized by Google

la distillation, qu'on continue tant qu'on aperçoit des gouttes d'éther benzoïque dans l'eau qui passe à la distillation. L'eau qui reste dans la cornue est claire et peut être séparée de la résine par la décantation ; si l'on décante cette eau pendant qu'elle est encore bouillante, elle dépose pendant le refroidissement des cristaux d'acide benzoïque.

Le produit de la distillation contient de l'alcool, de l'acide chlorhydrique et de l'éther benzoïque ; on le sursature avec de l'hydrate potassique, et l'on fait digérer le tout jusqu'à ce que l'éther soit décomposé. Après cela on porte à l'ébullition et l'on sature la potasse par de l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque qui cristallise par le refroidissement de la liqueur possède la même odeur de benjoin que celui qu'on obtient par la sublimation.

M. *Stenhouse* (1) extrait l'acide, d'après la méthode de *Scheele*, en faisant bouillir avec du lait de chaux, évapore ensuite la liqueur au quart de son volume primitif, ajoute, d'après l'indication de M. *Liebig*, une dissolution concentrée d'hypochlorite calcique, porte à l'ébullition, sursature la chaux par de l'acide chlorhydrique, continue l'ébullition tant qu'il se dégage du chlore et laisse refroidir. L'acide benzoïque cristallise par le refroidissement en cristaux presque incolores. On redissout ensuite les cristaux dans l'eau bouillante, on les traite par du charbon animal, et l'on filtre la liqueur bouillante, qui dépose pendant le refroidissement des cristaux d'acide benzoïque incolores.

Produits de décomposition de l'acide benzoïque. — MM. *Barreswil* (2) et *Boudault* ont examiné l'influence catalytique qu'exerce la pierre ponce (Rapport 1844, p. 17) au rouge naissant sur les vapeurs d'acide benzoïque. Ils ont mélangé 1 p. d'acide benzoïque avec 5 à 6 p. de poudre grossière de pierre ponce, et ont introduit ce mélange dans une cornue communiquant à un tube garni de fragments de ponce et chauffé au rouge. Cela posé, ils ont fait sublimer l'acide benzoïque et l'ont fait passer dans ce tube. L'acide benzoïque hydraté, $C^{14}H^{12}O^4$, se décompose sous l'influence de la ponce en $C^{12}H^{12}$, qui est 1 at. de benzine, et C^2O^4, qui est 2 at. d'acide carbonique ; il éprouve par conséquent dans cette opération la même décomposition que lorsqu'on distille du benzoate potassique avec de la chaux, qui retient l'acide carbonique, tandis que la benzine passe à la distillation. Si l'on élève trop la température du tube, il se forme d'autres produits qui deviennent empyreumatiques ; la ponce se charbonne, le gaz dépose de la naphtaline, et il se forme du gaz oxyde carbonique. Il est par conséquent assez difficile de ne pas obtenir un peu d'oxyde carbonique mélangé avec l'acide carbonique.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 437.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., V, 263.

Digitized by Google

En traitant de la même manière l'essence d'amandes amères (oxyde picramylique, $C^{14}H^{12}O^2$), ils ont obtenu 1 at. de benzine et 2 at. de gaz oxyde carbonique.

NITRURE DE BENZOÏLE. — M. *Fehling* (1) a fait la découverte intéressante du nitrure de benzoïle. Il sature l'acide benzoïque avec de l'ammoniaque, évapore à siccité, et soumet le résidu à la distillation sèche, à une douce chaleur, dans une cornue munie de son récipient. Au commencement on obtient de l'eau qui contient un peu d'ammoniaque, puis viennent des gouttes d'eau mélangées avec des gouttes d'huile dont l'odeur rappelle l'essence d'amandes amères, et l'on continue la distillation jusqu'à ce que la masse fondue dans la cornue paraisse être sèche. On rajoute alors un peu d'eau et d'ammoniaque, ainsi que l'eau ammoniacale du récipient, qu'on sépare par la décantation de l'huile pesante, et l'on continue la distillation. On répète cette opération aussi souvent qu'on le juge convenable et qu'il reste quelque chose dans la cornue. Chaque opération exige beaucoup de temps; 12 onces d'acide benzoïque lui ont fourni au bout de cinq jours 6 onces d'huile. Cette huile est le nitrure de benzoïle.

On la purifie en l'agitant avec de l'eau aiguisée avec de l'acide chlorhydrique pour enlever l'ammoniaque, puis avec de l'eau pure pour enlever l'acide chlorhydrique; enfin on la sèche sur du chlorure calcique fondu, et on la distille de nouveau.

Le nitrure de benzoïle est une huile volatile, transparente et incolore, douée d'une odeur forte et agréable qui ressemble tellement à celle de l'essence d'amandes amères, qu'il serait difficile de les distinguer par l'odeur. Il a une saveur brûlante; sa pesanteur spécifique est 1,0073 à +15°. Il se dilate par la chaleur beaucoup plus que l'eau, de telle façon que bien qu'il tombe au fond de l'eau à 15° et au-dessous, il nage à la surface de l'eau quand on élève la température au-dessus de 15°; il entre en ébullition à 190°; le point d'ébullition constant est 191°. Il réfracte fortement la lumière; son coefficient de réfraction est 1,503, d'après les expériences de M. *Reusch*. A l'approche d'un corps enflammé il prend feu et brûle avec une flamme claire et fuligineuse; 100 p. d'eau bouillante en dissolvent 1 p., qui se dépose presque en entier en gouttelettes par le refroidissement. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Le potassium ne l'attaque pas à froid; avec le concours prolongé de la chaleur, il prend une couleur brunâtre. Quand on le chauffe avec de l'hydrate potassique, il dégage de l'ammoniaque en abondance.

D'après l'analyse, il est composé de (2) :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 91.
(2) C = 75,12, H = 12,48, N = 175,06.

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	81,353	14	81,58
Hydrogène. . .	4,978	10	4,84
Nitrogène. . .	13,207	2	13,58
	99,538		100,00

Si l'on désigne $C^{14}H^{10}$ par Bz, sa formule devient Bz $\ddot{N}$, qui représente le nitrure de benzoïle. La densité de la vapeur est 3,70 d'après l'expérience et d'après le calcul

14 vol. de carbone. .	11,623
10 vol. d'hydrogène. .	0,688
2 vol. nitrogène. . .	1,935
	14,246

$$\frac{14,246}{4} = 3,5615.$$

La décomposition qu'éprouve le benzoate ammonique, $\ddot{N}H^4$ $\dddot{B}z$, sous l'influence d'une température élevée, pour engendrer ce corps, est fort simple : les 4 équivalents d'hydrogène se combinent avec les 4 at. d'oxygène et forment de l'eau qui distille, et il reste Bz$\ddot{N}$ qui est moins volatil. M. *Fehling* appelle ce corps *benzonitrile*. Il n'y a aucune raison de choisir un nom empirique qui ne signifie rien, quand il existe un nom purement scientifique et rationnel.

Dans le Rapport 1838, p. 339, éd. s., nous avons vu que M. *Laurent* a trouvé un corps d'une composition analogue qu'il a appelé benzoïlazotide, et qu'il a obtenu comme produit de métamorphose de l'essence d'amandes amères. Il est pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, et se décompose par la distillation sèche. Ce corps est par conséquent une modification isomérique dont le radical n'est pas le benzoïle. Je suis convaincu que si l'on réussit à préparer le nitrure de spiryle, ce corps sera encore une autre modification isomérique.

Si l'on arrête la préparation du nitrure de benzoïle avant que toute la masse dans la cornue soit métamorphosée, le résidu consiste en benzoate ammonique, et le sublimé qui se dépose dans les parties supérieures de la cornue est de l'acide benzoïque. L'on voit d'après ces détails que ce travail a été exécuté avec une circonspection digne d'éloges.

Acide spiryleux et brome. — M. *Heerlein* (1) a fait, sous la direction de M. *Lœwig*, de belles recherches sur les combinaisons qui résultent de l'action du brome sur l'acide spiryleux. Une combinaison de ces deux

(1) Archiv. der Pharm., xxxviii, 260.

Digitized by Google

corps a été préparée antérieurement par M. *Lœwig* (Rapport 1840, p. 175); mais les proportions de brome et d'acide spiryleux qu'elle contenait l'ont porté à croire qu'elle devait être un mélange de deux combinaisons distinctes; les recherches de M. *Heerlein* ont montré qu'il en est réellement ainsi.

Quand on mélange une dissolution aqueuse d'acide spiryleux avec de l'eau de brome, il se précipite d'abord une combinaison contenant moins de brome, mais qui se convertit ensuite, par une nouvelle addition de brome, en une autre combinaison qui en renferme une plus grande proportion; tout dépend donc de la quantité de brome qu'on rajoute, et si le tout ou une partie seulement du premier précipité passe à l'état de la seconde combinaison. Si l'on dissout le précipité dans l'alcool, que l'on évapore pour faire cristalliser, et que l'on recueille séparément les premiers cristaux et les derniers et qu'on rejette les cristaux intermédiaires, on trouve que les premiers cristaux renferment exactement deux fois plus de brome que les derniers. Par conséquent, si l'on précipite de l'eau de brome par une dissolution aqueuse d'acide spiryleux, avec la précaution de ne pas précipiter tout le brome, on n'obtient que la combinaison la plus riche en brome, et inversement, si l'on précipite une dissolution aqueuse d'acide spiryleux par de l'eau de brome, en ayant soin de ne pas précipiter tout l'acide spiryleux, l'on n'obtiendra que la combinaison la moins riche en brome.

M. *Heerlein* indique la méthode suivante pour préparer celle qui contient le moins de brome. On dissout de l'acide spiryleux dans de l'alcool, l'on ajoute à cette dissolution une quantité de brome insuffisante pour s'emparer de tout l'acide dissous, puis on mélange le tout avec une grande quantité d'eau, qui précipite la combinaison sous forme d'une masse poisseuse et tendre qui ne tarde pas à se durcir. On sépare par le filtre la liqueur acide qui renferme encore de l'acide bromhydrique, on dissout le précipité dans l'alcool, et l'on abandonne cette dissolution à l'évaporation spontanée; elle dépose peu à peu de petits cristaux fins et laineux qui, au microscope, paraissent être des prismes carrés. La formule empirique de ce corps est $14C + 10H + 2Br + 4O$. M. *Heerlein* en déduit la formule rationnelle par un raisonnement très simple. Le brome décompose $\dot{H} + C^{14}H^{10}O^{3}$ de telle manière que l'hydrogène de l'eau se combine avec du brome pour former de l'acide bromhydrique qui reste dans la dissolution, et l'oxygène s'empare d'un autre équivalent de brome pour former de l'acide hypobromeux, qui, à la place de l'eau, se combine avec l'acide spiryleux, et donne naissance à un acide qui peut se combiner avec les bases, et dont les sels se détruisent sous l'influence de la chaleur avec production de lumière, en vertu de la réduction de l'acide hypobromeux. En désignant $C^{14}H^{10}$ par Sp, la formule de cet acide devient $= \dddot{S}p + \dot{B}r$.

Digitized by Google

Si cette manière de voir est exacte, les sels de cet acide bromé seront $\dot{R}\dot{B}r + \dddot{S}p$. C'est ce qui reste encore à prouver par des expériences; mais il est probable qu'il n'en est pas ainsi. D'autres circonstances portent à croire que l'acide spiryleux est un acide copulé, dans lequel la copule est un hydrogène carboné, peut-être 2 at. de $C\,H$, ou 2 at. de $\ddot{C}\,H$; dans le premier cas, l'acide serait $C^{12}H^6O^3$, et dans le second, $C^{10}H^6O^3$; deux acides inconnus jusqu'ici à l'état isolé. En admettant la seconde formule comme la plus probable, l'action du brome convertirait l'un des atomes de la copule en $\ddot{C}\,\dot{B}r$, et la formule du nouvel acide deviendrait $\dot{H}\,C^{10}H^6O^3 + \ddot{C}\,H + \ddot{C}\,\dot{B}r$, dans laquelle l'atome d'eau pourrait être remplacé par des bases; celle de la combinaison la plus riche en brome serait, dans cette supposition, $\dot{H}\,C^{10}H^6O^3 + 2\,\ddot{C}\,\dot{B}r$.

On obtient cette dernière combinaison en dissolvant la première dans de l'alcool et rajoutant du brome, qui se combine avec dégagement de chaleur; si la dissolution est un peu concentrée, elle dépose, pendant le refroidissement, de longs prismes carrés jaune pâle, qui ont une odeur de benjoin particulière, qui sont peu solubles dans l'eau et se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'éther, quoique moins bien que la combinaison précédente.

La dissolution alcoolique décolore le tournesol et détruit la couleur bleue de l'acide sulfindigotique. Le papier qui en a été humecté est cassant quand il est sec.

La formule empirique de cette combinaison est $14C + 8H + 4Br + 4O$. M. *Heerlein* la considère comme étant composée d'après la formule :

$$\dot{B}r + C^{14}\,\begin{matrix} H^8 \\ Br^2 \end{matrix} + 3O;$$

Un des équivalents d'hydrogène serait, par conséquent, remplacé par 1 équivalent de brome. La production de lumière qui a lieu par la destruction des sels n'est pas la preuve de la présence d'un acide du brome; car, quand le brome qui est contenu dans cet acide se combine avec le radical de la base pour former du bromure, il faut toujours qu'il y ait de l'oxygène mis en liberté.

Il a trouvé, en outre, que lorsqu'on sature avec de l'ammoniaque les dissolutions alcooliques de ces combinaisons et qu'on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré, ce dernier est absorbé sans précipiter du soufre; et que, si l'on ajoute de l'eau quand l'absorption est achevée, il se précipite un corps brun résineux qui a été purifié de manière à pouvoir être analysé, en le dissolvant plusieurs fois de suite dans l'alcool et en le précipitant chaque fois de cette dissolution au moyen de l'eau. Le corps obtenu avec la combinaison la moins riche en brome contenait $14C + 10H +$

Digitized by Google

2S + 2O + 2Br, et celui qu'a fourni la combinaison la plus riche en brome renfermait 14C + 12H + 4S + 4Br + 2O.

M. *Heerlein* représente le premier par la formule métaleptique suivante :

$$C^{14}H^{10}\,{}^{S}_{O^2} + Br^2S$$

et le second par :

$$C^{14}H^{10}\,{}^{S^3}_{Br^2} + Br^2O^2 + H^2S.$$

En triplant le nombre des atomes formules empiriques de ces deux corps, on arrive aux formules suivantes :

Pour le premier $= (\dot{H} + C^{14}H^8Br^2O^3) + 2\,(\dot{H} + C^{14}H^8Br^2S^3)$

Pour le second $= (\dot{H} + C^{14}H^8Br^4O^3) + 2\,(\dot{H} + C^{14}H^8Br^4S^5 + \dot{H})$,

qui ne diffèrent du résultat de M. *Heerlein* que par 1/3 d'équivalent d'hydrogène. On ne peut attribuer à toutes ces formules que la valeur d'une simple conjecture; mais, lorsqu'on ne sait rien de positif, il faut accumuler des suppositions vraisemblables en aussi grand nombre que possible, sans toutefois ajouter foi à aucune d'elles.

Ces combinaisons se dissolvent dans les alcalis caustiques, et les acides précipitent de la dissolution un corps qui a le même aspect, mais qui naturellement n'a pas la même composition, et dégagent un peu d'hydrogène sulfuré. Il pourrait bien se faire qu'à la formation de la sulfobase une partie de la combinaison se métamorphosât en un mélange de sulfure potassique, de bromure et de spirylite potassique; cette réaction mériterait d'être étudiée d'une manière plus approfondie. Ces combinaisons se décomposent par la distillation sèche.

Amidure d'acide spirylique. — M. *Cahours* (1) a montré que lorsqu'on arrose du spirylate éthylique ou du spirylate méthylique avec cinq ou six fois leur volume d'ammoniaque caustique, ils s'y dissolvent; et que si l'on évapore jusqu'à la moitié du volume et qu'on laisse refroidir, il se dépose de longues aiguilles jaunes; on en obtient encore un peu en évaporant l'eau-mère à siccité, mais le résidu est coloré en brun. Quand on le soumet à la distillation sèche, il dégage d'abord un peu d'ammoniaque, et ensuite il passe un liquide oléagineux, qui se condense dans le récipient sous forme de cristaux jaune-soufre. Ces cristaux sont l'amide de l'acide spirylique. On les purifie en les redissolvant dans l'éther,

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 340.

Digitized by Google

et en abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, qui fournit des lames cristallines jaune pâle, brillantes, et qui ont une odeur d'anis. Quand on les chauffe, elles fondent facilement et se prennent en masse cristalline par le refroidissement. L'amidure d'acide spirylique distille sans altération; il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout bien dans l'eau bouillante et se dépose en grandes aiguilles par le refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther; il rougit le papier de tournesol. Avec le chlore et le brome il fait des échanges d'hydrogène; mais on n'a pas encore examiné les combinaisons qui en résultent. L'acide nitrique fumant le convertit en un corps qui n'a pas non plus été examiné. Quand on le fait bouillir avec de la potasse caustique, il dégage de l'ammoniaque, et la potasse se combine avec l'acide spirylique devenu libre.

D'après l'analyse il contient :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,25	14	61,31
Hydrogène. . .	5,30	14	5,11
Nitrogène. . . .	10,09	2	10,22
Oxygène. . . .	23,36	4	23,36

$= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$. Il possède par conséquent la même composition centésimale que l'acide anilindénique hydraté (l'acide anthranilique de M. *Fritzsche*).

Acide quinique. — En 1809 j'ai fait simultanément l'analyse de l'aubier de pin et de l'écorce de quinquina (1), et j'ai trouvé dans tous les deux un sel calcique d'un acide végétal qui était soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool; l'acide extrait de l'une des écorces ressemblait tellement à l'autre, que j'ai été porté à croire qu'elles contenaient le même acide, ce que je n'ai du reste pas pu démontrer d'une manière positive faute de matière. M. *Wœhler* (2), auquel j'avais conseillé de faire examiner dans son laboratoire l'acide du sel calcique contenu dans la sève du pin pour l'utiliser dans le cas où il serait de l'acide quinique, comme matière première dans ses recherches sur les métamorphoses de l'acide quinique (Rapport 1843, p. 200), a fait faire cette expérience, et s'est assuré que cet acide n'est pas de l'acide quinique et ne produit pas trace de quinone.

Quant aux produits de la décomposition de l'acide quinique par la distillation sèche, nous en parlerons plus tard dans le chapitre de la distillation sèche.

Acide méconique. — M. *Stenhouse* (3) a analysé de nouveau l'acide méconique et a confirmé l'analyse qui en avait été faite par M. *Liebig*

(1) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi, III, 347.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 144.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 231.

Digitized by Google

(Rapport 1835, p. 359, éd. s.). Le calcul de cette analyse a conduit à la formule $C^7H^4O^7$. M. *Stenhouse* a essayé de déterminer le poids atomique de cet acide; dans ce but, il a précipité une dissolution d'acétate plombique par de l'acide méconique, et a obtenu un précipité blanc, faiblement jaunâtre, qui est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante, et qui a donné à l'analyse, C = 76,438 :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . . .	16,19	16,52	14	16,23
Hydrogène. . .	0,63	0,69	6	0,57
Oxygène. . . .	19,78	19,39	13	19,72
Oxyde plombique	63,40	63,40	3	63,48

$= 3\dot{P}b + C^{14}H^6O^{13}$. M. *Stenhouse* envisage en conséquence l'acide cristallisé, séché à 100°, comme étant composé de $\dot{H} + C^{14}H^6O^{13}$. Il a avancé que le sel contient 3 at. d'eau, mais il n'a pas ajouté comment il l'a trouvé. En attendant, les expériences plus anciennes de M. *Liebig* prouvent que l'acide méconique est $C^7H^2O^6 + \dot{H}$, d'où il résulte que la formule de ce sel plombique est $2\dot{P}bC^7H^2O^6 + \dot{P}b\,\dot{H}$.

M. *Stenhouse* n'a pas réussi à produire un sel plombique qui renfermât moins d'oxyde plombique, mais il n'a pas indiqué les essais qu'il a faits dans ce but. En revanche, il a obtenu un sel plombique qui contient encore plus d'oxyde plombique, mais qui en renferme des proportions oscillant entre 68,38 p. 100 et 74,76 p. 100.

L'oxyde cuivrique donne deux sels avec l'acide méconique; un sel neutre, sous forme de précipité vert-émeraude, qu'on obtient en mélangeant du méconate potassique neutre avec un sel cuivrique soluble et un sel acide sous forme de précipité jaune-verdâtre qui se forme quand on verse de l'acide méconique dans une dissolution d'acétate cuivrique.

L'acide méconique ne précipite pas le sulfate ferrique; mais quand on mélange du sulfate ferrique neutre avec du méconate ammonique, il se précipite après quelques instants une poudre non cristalline d'un rouge cinabre qu'on peut laver avec de l'eau froide. Cette poudre se dissout au contraire dans l'eau bouillante, dans des acides étendus et très peu dans l'alcool. Lorsqu'on mélange sa dissolution avec de la potasse, l'oxyde ferrique se précipite, l'ammoniaque se dégage, et la couleur rouge disparaît. Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique de manière à saturer la potasse, la couleur rouge reparaît; mais un excès d'acide chlorhydrique la fait de nouveau disparaître. Quand on expose la dissolution dans l'eau, à une température de 50°, l'oxyde ferrique se réduit à l'état d'oxyde ferreux; mais si le sel a été séché préalablement à l'air, on peut chauffer la dissolution à 100° sans qu'elle s'altère.

Digitized by Google

On a fait plusieurs analyses de ce sel qui s'accordent bien entre elles, mais qui ne permettent cependant pas d'entrevoir sa véritable composition, bien qu'il soit évident qu'il est un sel double de méconate ferrique et de méconate ammonique. Il a produit 4,22 p. 100 d'ammoniaque et 23,05 p. 100 d'oxyde ferrique; le reste était de l'acide méconique et de l'eau; la quantité de carbone obtenue par l'analyse était de 31,33 p. 100.

En mélangeant une dissolution d'acide méconique dans l'éther anhydre avec une dissolution de chlorure ferrique également dans l'éther anhydre, on a obtenu un précipité brun-rouge qui est doué d'une si grande solubilité dans l'eau, que lorsque l'éther est hydraté, il se sépare sous forme d'une huile rouge. Ce sel contenait 25,7 p. 100 de carbone, et 30,82 p. 100 d'oxyde ferrique, résultat qui ne conduit à aucune formule, bien qu'il ait obtenu identiquement le même résultat avec ce même sel provenant de préparations différentes. Il est évident qu'il doit y avoir quelque erreur dans la constitution de l'acide, telle que M. *Stenhouse* l'a établie d'après l'analyse du sel plombique.

Acide coménique et coménates. — Les expériences de M. *Liebig* ont montré que l'acide coménique anhydre est $C^6H^2O^4$. M. *Stenhouse* a analysé quelques sels de cet acide.

Il prépare l'acide coménique en faisant bouillir le méconate calcique avec de l'acide chlorydrique; l'acide coménique impur se dépose par le refroidissement en cristaux rougeâtres et durs. On le redissout dans un petit excès de potasse caustique bouillante, on filtre la dissolution bouillante, et l'on obtient par le refroidissement le sel potassique, exempt de chaux, sous forme de masses mamelonnées qu'on lave avec de l'eau pour enlever l'eau-mère colorée. On décompose ensuite le sel par de l'acide chlorhydrique bouillant, mélangé préalablement avec du charbon animal, et on filtre la liqueur bouillante; l'acide qu'on obtient par le refroidissement doit encore être purifié par quelques cristallisations successives dans l'eau bouillante.

Le *sel ammonique*, évaporé à siccité et séché dans le vide à 100°, a produit :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	41,96	12	42,04
Hydrogène . . .	4,03	14	4,01
Nitrogène. . . .	8,04	2	8,12
Oxygène. . . .	45,97	10	45,83

$= \dot{N}H^4C^6H^2O^4 + \dot{H}C^6H^2O^4$.

Le *sel plombique* s'obtient en précipitant l'acétate plombique, soit par l'acide coménique, soit par le coménate potassique; sa formule est

$\dot{P}bC^6H^2O^4 + \dot{H}$.

Le *sel cuivrique* se présente en grains cristallins verts, quand on mé-

Digitized by Google

lange des dissolutions chaudes d'acide coménique et de sulfate cuivrique. L'analyse de ce sel a conduit à la formule $\dot{C}uC^6H^2O^4 + \dot{H}$. Quand on le précipite par le coménate potassique, on obtient le même sel, mais amorphe.

Le *sel ferrique* (1) se prépare en versant une dissolution de sulfate ferrique dans une dissolution aqueuse d'acide coménique, saturée à froid. La liqueur devient rouge de sang; mais elle pâlit au bout de quelques heures, et dépose une foule de petits cristaux noirs comme du charbon. Ces cristaux ressemblent, à l'éclat près, qui est plus fort, à de la poussière de charbon grossière; ils sont très durs, craquent entre les dents, et sont presque insipides. Ils donnent une poudre rouge-brun. On peut les laver avec de l'eau froide; mais quand on les laisse longtemps en contact avec l'eau, ils s'y dissolvent et donnent une dissolution rouge. La dissolution dans l'eau bouillante est d'un rouge pâle. D'après l'analyse ils contiennent:

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	35,20	34,97	24	34,94
Hydrogène. . .	2,99	2,84	22	2,61
Oxygène. . . .	43,28	43,50	23	43,80
Oxyde ferrique. .	18,53	18,69	1	18,63

$= \dddot{F}e + 3C^6H^2O^4 + \dot{H}C^6H^2O^4 + 6\dot{H}$. Ce sel est par conséquent un sel acide; mais si l'on verse du sulfate ferrique dans une dissolution chaude d'acide coménique et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures à + 66°, il ne dépose pas le sel acide, la couleur disparaît peu à peu, devient jaune, et la dissolution contient ensuite un sel ferreux. Avec un excès de sulfate ferrique, on obtient, après une digestion de douze heures, de petits cristaux jaunes d'un sel ferreux d'un acide différent de l'acide coménique. La potasse en précipite l'oxyde ferreux, et si l'on filtre la combinaison potassique et qu'on la neutralise par de l'acide chlorhydrique, elle ne produit plus de coloration rouge par l'addition de sulfate ferrique. Cet acide n'a pas été analysé.

Acide pyroméconique. — M. *Stenhouse* (2) a aussi étudié l'acide pyroméconique. Il le prépare en distillant entre 266° et 280° de l'acide méconique ou de l'acide coménique; on obtient ainsi de l'acide pyroméconique, de l'acide acétique et un peu d'huile volatile. L'acide pyroméconique, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement, doit être exprimé dans du papier joseph, pour enlever l'huile et l'acide acétique; puis on le sublime à une douce chaleur et on le redissout dans une très

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 18.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 28.

Digitized by Google

petite quantité d'alcool bouillant, d'où il cristallise, par le refroidissement, en longs prismes incolores, qu'on égoutte rapidement et qu'on sèche dans le vide, parce qu'ils brunissent facilement lorsqu'ils sont exposés à l'air à l'état humide. On obtient l'acide pyroméconique en abondance en soumettant le biméconate cuivrique à la distillation sèche. Le sel neutre n'en fournit que très peu.

M. *Stenhouse* a analysé cet acide et confirmé la formule de *Robiquet*, = $\dot{H} + C^{10}H^6O^5$; l'acide pyromucique possède la même formule. L'acide pyroméconique est si peu électro-négatif, que lorsqu'il est parfaitement pur il ne rougit pas le papier de tournesol, ne chasse pas l'acide carbonique de ses combinaisons, et ne déplace pas même l'eau des combinaisons de cette dernière avec les alcalis. L'ammoniaque s'en sépare entièrement par l'évaporation. Cependant, quand on chauffe de l'hydrate calcique dans une dissolution de l'acide, la liqueur dépose, par le refroidissement, de petits cristaux durs d'un *sel calcique*. Lorsqu'on fait bouillir une dissolution de l'acide avec un excès d'hydrate cuivrique, elle dépose, par le refroidissement, le *sel cuivrique* en longues aiguilles minces, cassantes et vert-émeraude, qui ne renferment pas d'eau, qui sont insolubles dans l'eau froide et très peu solubles dans l'eau bouillante. L'alcool, même bouillant, ne les dissout que très difficilement. L'analyse de ce sel a conduit à la formule $\dot{C}u + C^{10}H^6O^5$, qui représente le sel neutre.

Le *sel ferrique*, qu'on obtient en faisant bouillir l'hydrate ferrique avec l'acide, est un sel basique qui forme une poudre brun-rouge, insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante. Quand on fait bouillir cette poudre dans de l'eau à laquelle on ajoute quelques gouttes d'un acide plus fort, elle se dissout en communiquant à la liqueur une belle couleur rouge, et l'on obtient, par le refroidissement, de petits cristaux rouge-cinabre. La meilleure manière de le préparer est de verser du sulfate ferrique dans une dissolution étendue et bouillante d'acide pyroméconique, et de faire refroidir aussi lentement que possible. Le sel se dépose peu à peu en très petits rhomboèdres rouge de sang et doués de l'éclat du grenat. Ils sont durs et cassants, et donnent une poudre rouge-cinabre; ils sont peu solubles dans l'eau froide et dans l'eau chaude, et produisent des dissolutions jaunes. L'analyse du sel séché à 100° a conduit à la formule $\dddot{F}e + 3C^{10}H^6O^5$.

Le sel argentique se prépare en mélangeant la dissolution de l'acide avec de l'oxide argentique. Il est d'un gris pâle, peu stable, et noircit déjà à la température ordinaire. Quand on le chauffe, l'argent se réduit à l'état métallique sans qu'il y ait dégagement de gaz. On n'obtient pas de précipité quand on verse du nitrate argentique dans la dissolution de l'acide, à moins qu'on ne l'ait mélangée préalablement avec un peu d'ammoniaque; dans ce cas il se forme un précipité gélatineux, jaune-pâle, qui est assez

Digitized by Google

soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, mais qui s'altère promptement et devient brun. Quand on le chauffe fortement, il déflagre en produisant une faible détonation. D'après l'analyse qu'on a pu faire avec un sel aussi peu stable que ce sel argentique, il paraît être composé de $AgC^{10}H^{6}O^{5}$. Quand on chauffe le mélange de nitrate argentique et d'acide pyroméconique, sans ajouter d'ammoniaque, l'argent se précipite à l'état métallique. M. *Stenhouse* fait observer que la réduction du sel argentique et la propriété de l'acide pyroméconique de colorer les sels ferriques en rouge sont des caractères à l'aide desquels on peut facilement reconnaître cet acide.

En vue de l'isomérie qu'il présente avec l'acide pyromucique, M. *Stenhouse* a établi la comparaison suivante entre leurs propriétés. L'acide pyroméconique colore les sels ferriques en beau rouge, l'acide pyromucique en vert sale. Le premier ne précipite pas les sels plombiques, le second produit dans ces sels un précipité blanc. L'acide pyroméconique réduit les sels argentiques sans dégagement de gaz et produit une surface métallique miroitante, tandis que l'acide pyromucique précipite l'argent sous forme de poudre noire. L'acide pyroméconique, l'acide méconique et l'acide coménique ne produisent pas de combinaison avec l'oxyde éthylique, sous l'influence de l'alcool et de l'acide sulfurique, tandis que l'acide pyromucique donne lieu avec une grande facilité à une combinaison de ce genre.

Il résulte de ces propriétés que ces deux acides ont une constitution fort différente. Il est, en effet, très vraisemblable que l'acide pyromucique soit un acide copulé qui contient un acide plus puissant (Comp. Traité de chimie 4e éd. allemande, t. VIII, 264).

Acide paracoménique. — La distillation de l'acide méconique se divise en deux parties, comme l'on sait; dans la seconde partie on obtient un autre acide cristallisé que j'avais appelé momentanément acide pyrocoménique dans mon traité de chimie. M. *Stenhouse* rejette cette dénomination, parce que cet acide possède la même composition que l'acide coménique, et il la remplace par celle d'*acide paracoménique*, qui est effectivement mieux appropriée au corps qu'elle représente.

Les cristaux sublimés de cet acide sont jaunes, mais on peut les décolorer presque entièrement en les dissolvant dans de l'alcool bouillant et faisant bouillir avec du charbon animal; ils sont très peu solubles dans l'alcool froid, et se déposent par le refroidissement. Ils donnent une poudre blanche. L'acide rougit à l'air si on ne le dessèche pas rapidement, mais il redevient incolore sous l'influence de la chaleur. Il a une saveur très acide et présente, quant à l'extérieur, assez d'analogie avec l'acide coménique, même à l'égard de la solubilité. D'après l'analyse, il est composé de :

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	46,62	12	46,62
Hydrogène.	2,61	8	2,53
Oxygène.	50,77	10	50,85

Cette formule est la même que celle de l'acide coménique hydraté.

Ils se distinguent par les propriétés chimiques suivantes : l'acide coménique produit un précipité jaune-verdâtre abondant dans l'acétate cuivrique ; l'acide paracoménique ne produit pas de précipité. Le premier donne avec l'acétate plombique neutre un précipité jaunâtre, abondant et insoluble dans l'acide acétique ; le second donne un faible précipité blanc et grenu qui se dissout immédiatement par l'agitation du mélange dans l'acide acétique mis en liberté. Ils ne précipitent ni l'un ni l'autre les sels des alcalis terreux, le chlorure mercurique ni le chlorure platinique. Les réactions qu'ils produisent avec le nitrate argentique et les sels ferriques se ressemblent tellement entre elles, qu'on serait porté à croire que l'acide paracoménique passe dans ces réactions à l'état d'acide coménique.

Acide gallique. M. *Kent* (1) a indiqué la méthode suivante pour se procurer rapidement de l'acide gallique lorsqu'on en a besoin immédiatement. On agite un litre d'encre noire, faite depuis trois mois au moins, avec un volume d'éther égal au sien. Quand les liquides se sont séparés, on décante l'éther, on le distille à siccité au bain-marie, on l'agite ensuite de nouveau avec l'encre, on le distille une seconde fois, et l'on répète cette opération une troisième fois. A la troisième distillation on laisse une certaine quantité de liqueur, et l'on obtient, par le refroidissement, de l'acide gallique pur et cristallisé.

On évapore ensuite l'éther qui est resté avec l'encre, et cette dernière est aussi bonne qu'auparavant.

Acide pyrogallique. — M. *Wimmer* (2) indique comme la meilleure manière de noircir des cheveux gris, de dissoudre de l'acide pyrogallique dans un peu d'eau, de filtrer pour séparer l'huile empyreumatique qui peut s'y trouver et de mélanger la dissolution avec de l'alcool, auquel on ajoute un parfum pour cacher l'odeur empyreumatique. On humecte ensuite les cheveux avec cette liqueur, en ayant soin de n'en pas répandre sur les doigts, qui noirciraient, et les cheveux se teignent en noir d'une manière très solide.

On sait que cet acide peut être extrait des noix de galle, ou mieux de l'extrait de noix de galle sec, au moyen de l'appareil de M. *Mohr* pour la sublimation de l'acide benzoïque.

(1) Silliman's Amer. Journ., xlvii, 78, et Chem. Gazette, n° 34, p. 150.
(2) Buchner's Rep. Z. R., xxxiii, 88.

Digitized by Google

ACIDE TANNIQUE DES NOIX DE GALLE. — M. *Dominé* (1) a examiné attentivement la méthode de M. *Guibourt*, mentionnée dans le Rapport précédent, p. 204, pour extraire l'acide tannique des noix de galle, dans le but de s'assurer si, comme le prétend M. Guibourt, la présence de l'alcool dans l'éther, outre celle de l'eau, est réellement avantageuse pour l'extraction de l'acide tannique. Il a trouvé que l'alcool est sans action et qu'il faut simplement ajouter plus d'eau que n'en contient l'éther hydraté. Il prescrit de mettre 500 gr. de noix de galle pulvérisées pendant quatre jours dans une cave, de les délayer ensuite dans un vase qui bouche bien, avec la quantité nécessaire d'éther ordinaire à 56°, pour former une pâte molle, et de laisser digérer le tout pendant vingt-quatre heures. Après cela on exprime la masse et l'on fait évaporer le sirop dans des vases plats.

On traite ensuite la masse exprimée par une nouvelle portion d'éther, qu'on agite préalablement avec 6 p. d'eau et qu'on mélange avec le résidu avant que les liquides se soient séparés, et l'on exprime de nouveau au bout de douze heures. Une troisième opération semblable n'extrait presque rien. Pendant la dessiccation le sirop se boursoufle et se réduit finalement en lames blanches qui sont suffisamment pures pour les emplois pharmaceutiques; mais qui doivent être somises à la méthode de purification de M. *Guibourt* pour être chimiquement pures. Cette opération fournit, relativement au poids de noix de galle employé, 66 p. 100 d'acide tannique.

M. *Muller* (2) a publié un mémoire sur l'extraction de l'acide tannique des plantes qui en contiennent, et a déterminé la quantité qu'elles en fournissent.

L'écorce de troncs de chênes de deux à trois ans a donné 10,5 p. 100 d'acide tannique. L'écorce des branches en a donné 5,75 p. 100. L'écorce du saule (*salix fragilis*) 3 p. 100; celle des branches 3,5 p. 100; l'écorce de pin, près de 5 p. 100, et l'écorce de sapin 4 p. 100.

ACIDE VALÉRIQUE. — M. *Rabourdin* (3) a observé que lorsque, dans la distillation de la racine de la valériane avec de l'eau, on ajoute un peu d'acide sulfurique à l'eau dans l'alambic, on obtient quatre fois plus d'huile et d'acide valérique que lorsqu'on distille avec l'eau seule, et cela, parce que la racine contient la majeure partie de l'acide sous forme de sel calcique, que l'acide sulfurique décompose.

M. *Rabourdin* emploie sur 5 kilog. de racine 100 gr. d'acide sulfurique mélangés avec la quantité d'eau nécessaire, et en distille 15 litres. Il

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 231.
(2) Archiv der Pharm., xxxviii, 121 et 266.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., vi, 310.

Digitized by Google

sature le produit de la distillation par du carbonate sodique, et quand l'huile indifférente qui surnage a perdu l'acide qu'elle contenait, il la décante, évapore la liqueur jusqu'à ce qu'il n'en reste plus qu'un demi-litre, et distille ce résidu dans une cornue avec de l'acide sulfurique; le produit de la distillation est de l'acide huileux et une dissolution de cet acide dans l'eau qui a passé avec lui. De cette manière on obtient 45 à 50 gr. d'acide valérique, ce qui équivaut à 1 p. 100 environ du poids de la racine employée.

Valérate zincique. — M. *Devay* (1) prépare le valérate zincique en dissolvant du carbonate zincique avec le concours de la chaleur, jusqu'à saturation, dans une dissolution aqueuse d'acide valérique, filtre la dissolution bouillante et laisse refroidir; le sel en question se dépose en abondance sous forme d'écailles d'un blanc d'argent. On en obtient une nouvelle portion par l'évaporation de l'eau-mère. Ce sel est neutre, inaltérable à l'air, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante que dans l'eau froide, et se dissout aussi dans l'éther et dans les huiles.

Le prince *Louis-Lucien Bonaparte*, en se fondant sur des raisons théoriques, a proposé ce sel comme remède, et maintenant il a acquis une grande réputation à cause de la rapidité avec laquelle il soulage les douleurs névralgiques.

L'indigo ne produit pas d'acide valérique par la potasse. — Dans le Rapport 1842, p. 231, j'ai dit que M. *Gerhardt* avait observé qu'il se forme de l'acide valérique quand on fond de l'indigo avec de l'hydrate potassique; dans le Rapport 1843, p. 196, nous avons vu que M. *Winckler*, en répétant les expériences de M. *Gerhardt*, a trouvé que les données de M. *Gerhardt* n'étaient pas exactes, et qu'il a obtenu avec l'indigo et avec le licopodium un acide qu'il n'a pas analysé, mais qui n'était pas de l'acide valérique. M. *Muspratt* (2) a actuellement décidé la question par des expériences exactes et détaillées, qui ont été exécutées dans le laboratoire de M. *Liebig*. Cet acide est de l'acide acétique, qui est, en général, déguisé par une odeur empyreumatique particulière.

Acide rutinique. — M. *Borntræger* (3) a examiné, sous la direction de M. *Wœhler*, la matière particulière désignée par rutine, que M. *Weiss* a extraite des feuilles du *rutea graveolens* (rue) (Rapport 1843, p. 295), et a trouvé qu'elle est un acide faible qu'il a appelé *acide rutinique*. Il n'est pas facile de décider si cet acide est le même que celui que M. *Kummel* a retiré de la même plante (Rapport 1843, p. 198), car ce dernier n'a pas donné de description détaillée de l'acide qu'il a trouvé, et n'a pas même dit s'il est incolore ou non.

(1) Buchner's Rep. Z. R., xxxvi, 107.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., li, 271.
(3) Correspondance privée.

Digitized by Google

M. *Bernträger* a fait bouillir les feuilles sèches et hachées de la rue pendant une demi-heure avec du vinaigre ; il a filtré ensuite la décoction bouillante, a exprimé le résidu insoluble, et a laissé la liqueur en repos pendant quelques semaines ; l'acide rutinique se précipite lentement en petits cristaux microscopiques. L'eau-mère en a encore produit une petite quantité par l'évaporation. Pour purifier l'acide rutinique, on le lave avec de l'eau froide, on le dissout à l'aide de l'ébullition dans un mélange de 4 p. d'eau avec 1 p. d'acide acétique, on filtre la liqueur bouillante et on laisse reposer ; au bout de quelques jours l'acide se dépose à l'état cristallin. L'eau-mère en fournit encore un peu après l'évaporation. On lave ensuite le dépôt avec de l'eau froide, on le dissout dans six fois son poids d'alcool bouillant, auquel on ajoute un peu de charbon ; on filtre, on mélange la dissolution avec 1/8 d'eau, on sépare l'alcool par la distillation et l'on abandonne le résidu pendant quelques jours à un endroit froid, où il dépose l'acide sous forme cristalline. L'eau-mère en fournit encore après l'évaporation. La cristallisation exige toujours beaucoup de temps et s'effectue d'autant mieux que la liqueur est plus froide. On n'obtient jamais autant d'acide qu'on pourrait le croire, parce que les paillettes cristallines sont très légères et volumineuses.

L'acide purifié qui résulte de cette opération est une poudre cristalline verdâtre pâle. Au microscope elle paraît composée de prismes à 4 pans terminés par un pointement très allongé. On ne peut pas lui enlever cette couleur, qui paraît lui être propre ; car l'acide qu'on sépare de ces combinaisons avec des bases, au moyen d'acides plus forts, reparaît toujours avec la même couleur. Il est insipide ; la dissolution alcoolique rougit le papier de tournesol. A 180° il fond et se réduit en un liquide visqueux jaune, sans dégager de l'eau, et se prend en masse cristalline par le refroidissement. A 220° on aperçoit des gouttes jaunes qui subliment, et à 243° il se carbonise. Quand on le fond à l'air libre il répand une odeur de caramel, s'allume et brûle avec flamme. Il est peu ou point soluble dans l'eau froide ; mais il se dissout de plus en plus dans l'eau bouillante, en la colorant en jaune, et ne s'en dépose pas par le refroidissement. La dissolution ne dépose pas encore l'acide après avoir été ramenée par l'évaporation à 1/6 de son volume primitif. L'évaporation doit être poussée beaucoup plus loin pour que l'acide commence à se déposer au bout de quelques jours, et la cristallisation dure très longtemps. Il est presque insoluble dans l'alcool anhydre froid. Il se dissout facilement dans l'alcool à 76 p. 100 avec le concours de l'ébullition ; mais il ne se dépose que lorsque l'alcool a été évaporé et qu'il ne reste qu'un sirop, qui se prend en masse amorphe. Si, avant l'évaporation de la dissolution alcoolique on ajoute 1/6 d'eau, alors il cristallise par la concentration. Il est insoluble dans l'éther froid et dans l'éther bouillant.

Digitized by Google

Cet acide se combine avec les alcalis, même quand ces derniers sont très dilués et donnent des dissolutions jaune-rougeâtre. On n'a pas réussi à obtenir des combinaisons cristallisées, ni même des précipités en proportions déterminées avec les sels métalliques, sauf avec l'oxyde plombique. Quand la combinaison avec la potasse n'est pas parfaitement saturée, elle absorbe l'oxygène de l'air, la couleur de la dissolution devient de plus en plus foncée, et la dissolution potassique renferme finalement un corps analogue à l'humine. L'acide carbonique précipite la potasse d'une dissolution alcoolique de rutinate potassique, et l'acide rutinique reste seul en dissolution. Quand on évapore la dissolution de l'acide dans l'ammoniaque, on n'obtient que de l'acide exempt d'ammoniaque.

Lorsqu'on mélange une dissolution alcoolique d'acide rutinique avec une dissolution alcoolique d'acétate plombique, on obtient un précipité orange de rutinate plombique, qui ressemble au chromate plombique. Le précipité qu'on obtient avec un sel argentique ne tarde pas à se réduire en argent métallique.

La composition de l'acide rutinique a été déterminée par l'analyse par combustion de l'acide cristallisé et du sel plombique. Voici les résultats de ces analyses :

	ACIDE CRISTALLISÉ.			SEL PLOMBIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	50,27	12	50,04	30,37	12	38,34
Hydrogène . . .	5,54	16	5,54	2,63	12	2,52
Oxygène	44,19	8	44,42	19,95	6	20,19
Oxyde plombique.	—	—	—	47,05	1	46,94

L'on voit, d'après cela, que 2 at. d'eau ont été remplacés par 1 atome d'oxyde plombique, ce qui conduit pour l'acide à la formule $2\dot{H}+C^{12}H^{12}O^{6}$. M. *Wœhler* est porté à croire que la lenteur avec laquelle cet acide cristallise vient de ce que la combinaison à 2 at. d'eau, qui se dissout difficilement à l'aide de la chaleur, perd 1 at. d'eau et devient plus soluble, et qu'ensuite la combinaison à 1 at. d'eau reprend lentement l'atome d'eau perdu, et cristallise au fur et à mesure que la combinaison à 1 at. d'eau se reforme.

Bases végétales. — Colorations produites par des réactifs. — M. *Lefort* (1) a attiré l'attention sur les réactions colorées que l'acide nitrique produit sur certaines bases végétales; ainsi il produit une coloration rouge ou violette avec la morphine, la strychnine impure et la brucine; cette coloration devient plus intense quand on ajoute un peu d'acide sulfurique. Même la narcotine devient rouge par l'acide nitrique, quand

(1) Revue scientif. et industr., XVI, 355.

Digitized by Google

on ajoute de l'acide sulfurique ; mais l'acide sulfurique donne lieu aux mêmes réactions de couleurs en présence d'autres corps oxydants, tels que les acides du chlore, l'acide iodique, l'acide chromique, l'hyperoxyde plombique, etc., etc.

M. E. *Marchand* (1) a étudié les corps rouges auxquels quelques alcaloïdes donnent naissance quand on fait bouillir leurs sulfates avec de l'hyperoxyde plombique et qu'on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la base végétale soit détruite, ce dont on s'assure en en prenant une petite quantité pour essai et la mélangeant avec de l'ammoniaque ou de l'hydrate potassique ; lorsque la base est détruite l'essai ne se trouble pas. On enlève ensuite l'excès d'acide sulfurique par du carbonate plombique, et, si la dissolution contient de l'oxyde plombique dissous, on le précipite par l'hydrogène sulfuré, puis on évapore la dissolution du nouveau corps jusqu'à siccité. Il a désigné ces nouveaux corps par le nom de la base végétale auquel il a ajouté la terminaison *étine*.

La *cinchonétine* est une masse amorphe, d'un violet foncé, transparente et d'un rouge jaunâtre en lames minces, d'une saveur amère, déliquescente à l'air; elle fond quand on la chauffe, dégage des vapeurs blanches, qui ne répandent pas d'odeur ammoniacale, s'allume, brûle avec une flamme fuligineuse, et laisse un résidu de charbon difficile à brûler. Avec l'eau et l'alcool, elle produit des dissolutions rouges, mais elle est insoluble dans l'éther. Elle se dissout dans l'acide sulfurique, et le colore en rouge ; l'eau ne la précipite pas de cette dissolution, mais la dissolution étendue est jaune. Le chlore décolore immédiatement la dissolution aqueuse. Les alcalis communiquent une couleur pourpre à la cinchonétine, mais elle se décompose ensuite au contact de l'air et devient jaune sale ; les acides ne la rétablissent pas.

L'eau de Goulard précipite la dissolution aqueuse et la décolore. Le précipité est violet, et se décompose rapidement à l'air comme la combinaison potassique.

La *quinétine* s'obtient dans deux modifications différentes (il serait plus correct de dire que la quinine produit deux corps différents). Quand on a évaporé la liqueur rouge à siccité, une partie seulement du résidu se redissout dans l'eau, tandis que l'autre partie y est insoluble. Il désigne la première par *quinétine modifiée;* sa dissolution est rouge de sang. Elle est amorphe, amère, et se dissout dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on évapore sa dissolution au moyen de l'ébullition, elle se détruit, et il se précipite une poudre noire qui est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Avec les alcalis, elle produit immédiatement des combinaisons jaune sale, sans en être altérée, car lorsqu'on sature l'alcali par un

(1) Journ. de Chim. méd., x, 362.

Digitized by Google

acide, la couleur rouge de sang reparaît. Elle conserve sa couleur en se dissolvant dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique.

Il appelle *quinéïne* la partie insoluble dans l'eau ; elle se dissout dans l'alcool, et peut être retirée de cette dissolution à l'état cristallisé. L'eau ne la précipite pas de sa dissolution alcoolique. Elle se dissout aussi dans l'éther et dans de l'eau aiguisée avec un peu d'acide sulfurique. Avec les alcalis, elle produit des combinaisons jaunes, et les acides régénèrent la couleur rouge. Par des évaporations et des dissolutions réitérées dans l'esprit de vin, elle passe finalement à l'état de la modification soluble, et perd la propriété de cristalliser.

La *morphétine* est brune, amorphe et faiblement amère. Elle produit avec l'eau une dissolution rouge-jaunâtre ; elle est très peu soluble dans l'alcool concentré et ne lui communique qu'une teinte jaunâtre. La dissolution aqueuse rougit le tournesol, mais ne produit pas de précipité avec l'eau de Goulard. Les alcalis la rendent d'un jaune plus foncé et les acides d'un jaune plus pâle. Elle se dissout difficilement dans l'acide sulfurique, mais l'acide nitrique la dissout facilement et prend une couleur jaune.

Quand on traite la morphétine longtemps de suite par l'hyperoxyde plombique, elle se convertit en un corps acide jaune et déliquescent.

La *narcotéine* est brune, amorphe, très amère, très soluble dans l'eau et l'alcool et très peu soluble dans l'éther. L'acide sulfurique concentré la dissout et prend une belle couleur rouge ; la dissolution n'est pas précipitée par l'eau, mais elle devient jaune. Elle se dissout dans l'acide nitrique et donne une dissolution jaune.

La dissolution aqueuse est jaune, et devient plus foncée et rougeâtre quand on la sature avec un alcali. Elle n'est pas précipitée par l'eau de Goulard. Lorsqu'on traite la narcotéine de nouveau par l'hyperoxyde plombique, elle se convertit en acide opianique (découvert par M. *Wœhler*, Rapport 1844, p. 234). On voit, d'après cela, que la matière colorante qui colore l'acide opianique à la première cristallisation est la narcotéine.

La *strychnine* produit un corps auquel M. *Marchand* n'a pas donné de nom, parce qu'il se rapproche trop évidemment des acides. Il forme une poudre jaune-brunâtre, amère, peu soluble dans l'eau et l'alcool, mais assez soluble dans l'éther et dans l'acide sulfurique étendu. Il sature l'hydrate potassique complétement, de manière à enlever la réaction alcaline, et l'acide sulfurique le précipite de cette dissolution sous forme de flocons jaunâtres. La combinaison potassique ne précipite pas les sels cuivriques ni les sels ferriques, mais elle précipite les sels plombiques et argentiques.

Le résidu que laisse la *brucine*, après le traitement mentionné plus haut, se compose de deux corps, dont l'un est soluble dans l'alcool bouil-

Digitized by Google

lant de 90 p. 100, et dont l'autre ne se dissout que dans de l'alcool mélangé avec la moitié de son volume d'eau.

Le corps qui se dissout dans l'alcool fort et bouillant se réduit, par l'évaporation, en une masse amorphe, brune, et d'une saveur très amère; il se dissout dans l'eau et donne une dissolution jaune-brunâtre; il est très peu soluble dans l'éther. L'acide sulfurique le dissout difficilement et devient rouge; avec l'acide nitrique il produit une dissolution d'un beau rouge.

Le corps insoluble dans l'alcool fort et bouillant est amorphe, en masse noire, en couche mince d'un rouge foncé, insoluble dans l'éther et dans l'alcool. Avec l'eau il produit une dissolution rouge de vin, dont la couleur devient plus intense quand on ajoute un acide; la potasse caustique, au contraire, la rend brune, et l'eau de Goulard jaune. Il se dissout dans l'acide sulfurique, l'acide nitrique et l'hydrate potassique, et leur communique une couleur jaune-rougeâtre.

STRYCHNINE. ACIDE OBTENU AU MOYEN DE CETTE BASE. — M. *Rousseau* (1) a soumis la strychnine à une oxydation encore plus puissante. Il mélange 3 p. de strychnine avec 1 p. de chlorate potassique pulvérisé et un peu d'eau, en fait une pâte, ajoute ensuite quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et chauffe; il s'opère une réaction très vive, après laquelle on dissout la masse rouge dans 8 à 10 p. d'eau, et l'on fait bouillir quelques minutes. Si la réaction n'a pas été complète, il se dépose, par le refroidissement, de la strychnine ou du sulfate strychnique. On filtre la liqueur, on l'évapore jusqu'à pellicule, et l'on obtient par le refroidissement l'acide en question à l'état cristallisé, mais coloré par une matière étrangère. On lave les cristaux avec de l'alcool, qui les rend anhydres. Il a désigné cet acide par *acide strychnique*.

Cet acide présente des aiguilles cristallines, incolores, minces, et à la fois acides et amères. Il est très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; il n'est pas volatil, et laisse un résidu de charbon après la combustion; il produit des sels cristallisables avec plusieurs bases.

On obtient le *sel potassique* sous forme de précipité quand on sature par la potasse l'alcool qui a servi à laver les cristaux, et qui en dissout un peu. Lorsqu'on le redissout ensuite dans l'eau, il cristallise en prismes à quatre pans. Le *sel cuivrique* cristallise en prismes rhomboïdaux verts. Le *sel ferrique* se réduit en masse rouge et déliquescente.

MORPHINE. — Les plantages des colonies d'Algérie ayant fourni de l'opium très riche en morphine, MM. *Boussingault* et *Payen* (2) ont engagé les pharmaciens à examiner tout l'opium qu'ils achètent pour s'as-

(1) Journ. de Chim. méd., 2e série, x, 415.
(2) Journ. de Chim. méd., 2e série, x, 1.

Digitized by Google

surer de la quantité de morphine qu'il contient, et renvoyer l'opium pauvre ou falsifié qui se rencontre malheureusement fréquemment dans le commerce. Voici l'essai qu'ils proposent de faire :

On coupe 25 grammes d'opium en lames minces qu'on fait macérer pendant vingt-quatre heures dans 150 gr. d'eau. On broie ensuite le tout dans un mortier pour le réduire en bouillie claire qu'on jette sur un filtre; on triture de nouveau le résidu sur le filtre avec une nouvelle quantité d'eau ; on filtre une seconde fois et on lave la masse sur le filtre avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne soit plus colorée. Cela posé, on fait bouillir cette liqueur pendant dix minutes avec du lait de chaux ajouté en excès, on filtre et on sature par l'acide chlorhydrique. On précipite ensuite la morphine par l'ammoniaque caustique, dont on chasse l'excès par l'ébullition ; on recueille le précipité de morphine sur un filtre, on le lave avec de l'alcool faible, et on le redissout dans de l'alcool bouillant de 0,85 D, d'où la morphine cristallise par le refroidissement. Enfin, on enlève la narcotine que les cristaux peuvent contenir, au moyen de l'éther ; puis on les sèche et on les pèse. 25 grammes de bon opium doivent fournir 2 1/2 gr. de morphine, ou 10 p. 100.

La liqueur retient toujours une petite quantité de morphine ; mais cet essai est cependant très applicable par la comparaison qu'il permet de faire.

MM. *Bley* et *Diesel* (1) ont rassemblé et décrit en abrégé toutes les méthodes qui ont été proposées jusqu'à ce jour pour extraire la morphine de l'opium, et ont terminé leur mémoire par quelques essais qu'ils ont faits sur l'opium de Smyrne pour déterminer la quantité de morphine qu'il contient. Dans l'un de ces essais, ils ont suivi à peu près la méthode que nous venons de retracer, avec la différence que pour décolorer la morphine ils ont employé du charbon de bois. Ils ont obtenu 10 drachmes de morphine sur 24 onces d'opium de Smyrne, ce qui ne correspond qu'à 5,2 p. 100. Ils préfèrent employer l'eau aiguisée avec de l'acide chlorhydrique pour extraire la morphine, parce que le résidu se laisse mieux exprimer. On n'est pas étonné de la petite quantité de morphine que l'on obtient ; car lorsqu'on examine de près l'opium de Smyrne, on voit qu'il est pétri avec une infinité de graines plates qui donnent de la consistance à la masse mal desséchée, et qui contient encore une très forte proportion d'eau que l'acquéreur paie au poids de l'opium.

Ils ont rapporté que M. *Merk* a trouvé dans l'opium de Constantinople 15 p. 100 de morphine; dans celui de Smyrne, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 13 à 15,5 p. 100 ; dans celui d'Égypte, 6 à 7 p. 100, et dans celui de Perse, 1 p. 100. J'ai mentionné dans le Rapport de 1832 les analyses de M. *Biltz*,

(1) Archiv. der Pharm., XXXIX, 140.

Digitized by Google

et dans celui de 1835 celles de MM. *Mulder* et *Schindler*, qui montrent qu'il est très nécessaire de soumettre cette marchandise à un examen préliminaire pour ne pas payer le mauvais opium comme le bon, car le premier n'a souvent pas la moitié de la valeur réelle de celle du second.

NARCOTINE. — M. *Blyth* (1) a publié de très belles recherches sur la composition de la narcotine. On sait que les analyses centésimales de cette base végétale faible ont conduit à des résultats qui s'accordent assez bien entre eux, mais que les expériences sur la saturation ont fourni des poids atomiques très différents, même depuis l'importante découverte de M. *Liebig*, que l'analyse des sels doubles que forment des bases végétales avec le chlorure platinique est un moyen très sûr pour arriver à connaître leurs poids atomiques. M. *Blyth*, en suivant cette méthode, a obtenu en commençant des résultats si variables, qu'il n'a pu en tirer aucune conclusion ; mais en examinant ensuite la manière d'être du sel double à l'égard de l'eau froide et de l'eau bouillante, il a reconnu qu'il subit une altération dans les deux cas. Quand on lave le sel double avec de l'eau froide, celle-ci en est colorée en jaune, et le sel sur le filtre perd du platine, dont la quantité diminue de plus en plus ; lorsqu'au contraire on le prépare à l'aide de l'ébullition pour l'obtenir plus cristallin, la liqueur dépose, par le refroidissement, de l'acide opianique et un sel rouge contenant la cotarnine découverte par M. *Wœhler*, produits qui résultent de la réduction du chlorure platinique employé à l'état de chlorure platineux. Il a alors essayé de précipiter le sel narcotique à froid par la quantité de chlorure platinique exactement nécessaire pour la précipitation, de laver le sel double avec de petites quantités d'eau froide, puis de l'exprimer. (Il est assez curieux qu'il n'ait pas employé pour la précipitation une dissolution de chlorure platinico-sodique cristallisé qui ne se serait certainement pas réduit à l'état de chlorure platinoso-sodique sous l'influence de la narcotine.)

De cette manière, il est arrivé aux résultats suivants, qui présentent un accord plus parfait :

Platine.	Sel double.	Poids atom. du sel double.	Poids atom. de la narcotine.	Platine en centièmes.
0,1585	0,9905	7699,53	5125,13	16,00
0,1486	0,9313	7721,64	5147,24	15,95
0,142	0,907	7869,69	5295,29	15,65
0,149	0,947	7830,73	5256,33	15,73
0,1208	0,7617	7768,83	5194,33	15,85
0,0991	0,6272	7797,78	5223,28	15,80

Les deux dernières analyses ont été faites par M. *A. W. Hofmann*. La

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 29.

Digitized by Google

moyenne de tous les poids atomiques du sel double est 7781,37, et celle de la narcotine est 5268,6.

Les nombres que j'ai donnés sont un peu plus faibles que ceux de M. *Blyth*, parce que je les ai calculés d'après le poids atomique du chlore corrigé par M. *Marignac;* pour avoir le poids atomique de la narcotine, on retranche du poids atomique du sel double 3 équivalents de chlore, 1 équivalent d'hydrogène et 1 at. de platine (dont le poids atomique a aussi éprouvé une petite diminution par cette correction, savoir : 1232,08 au lieu de 1233,5).

Deux analyses par la combustion du sel double ont donné :

Carbone.	43,72	43,56
Hydrogène	4,17	4,30

Ces résultats conduisent, par le calcul, à la formule empirique $46C + 26H + N + 14O + Pt + 3Cl$, qui correspond au poids atomique théorique 7916,98 pour le sel double, et 5342,58 pour la narcotine, ces derniers excédant de 130 environ les poids atomiques fournis par l'expérience. Il y a donc une erreur ou dans l'analyse du sel ou dans les calculs de la formule. Cette erreur ne peut pas exister dans la formule, parce que les quantités de carbone et d'hydrogène fournies par l'analyse coïncident avec celles qu'on obtient par le calcul, savoir, 43,7 p. 100 de carbone et 4,10 p. 100 d'hydrogène. Il paraîtrait, au contraire, que l'erreur provient de la préparation du sel double, qui n'a pas été lavé suffisamment dans la crainte de l'altérer ; car, d'après le poids atomique calculé, le sel double ne doit pas contenir plus de 15,562 p. 100 de platine.

Les analyses de la narcotine par MM. *Regnault* et *Hofmann* ont donné :

	M. *Régnault.*		M. *Hofmann.*	At.	Calculé.
Carbone . . .	64,01	64,50	64,53	46	64,61
Hydrogène. . .	5,96	5,97	6,21	50	5,85
Nitrogène. . .	3,46	3,52	3,30	2	3,31
Oxygène . . .	26,57	26,01	25,96	14	26,23

La coïncidence entre le résultat du calcul et celui de l'analyse est aussi parfaite qu'on peut le désirer ; la formule rationnelle de la narcotine serait, d'après cela, $C^{46}H^{44}O^{14} + NH^{3}$. Pour arriver à une entière certitude à cet égard, il est nécessaire de répéter encore l'analyse du sel double, que l'on devrait essayer de préparer en précipitant une dissolution alcoolique de chlorure platinico-sodique par une dissolution alcoolique de chlorhydrate narcotique ; car il est très possible que l'alcool exerce une influence moins prononcée sur la composition de ce sel.

COTARNINE. — Quand on fait bouillir le chlorure platinico-narcotique

Digitized by Google

dans de l'eau avec un grand excès de chlorure platinique, la narcotine se décompose, donne lieu à de l'acide opianique, la liqueur devient rouge avant d'entrer en ébullition, et finalement le sel fond et prend une couleur rouge foncé. A la surface de la liqueur bouillante se forment de petits cristaux rouges qui, lorsqu'on filtre, restent sur le filtre, tandis que la liqueur dépose, par le refroidissement, des aiguilles déliées d'acide opianique. L'eau-mère fournit par l'évaporation encore un peu d'acide opianique mélangé avec des prismes rhomboédriques qui sont l'acide hémipique de M. *Wœhler*, et qu'on peut séparer de l'acide opianique par l'eau froide. Si l'on continue à évaporer l'eau-mère, elle dégage de l'acide chlorhydrique, brunit et dépose, ensuite par le refroidissement, des rhomboèdres incolores, qui sont aussi de l'acide hémipique.

Le sel rouge qui reste sur le filtre est le sel platinique double avec la cotarnine, base découverte par M. *Wœhler* (Rapport 1844, p. 243). Il se présente en prismes rouges allongés, peu solubles dans l'eau, et qui ne se décomposent pas lorsqu'on les fait bouillir avec l'ammoniaque.

M. *Blyth* a analysé ce sel et a obtenu le même résultat que M. *Wœhler*, mais il en a déduit une autre formule qui est probablement plus exacte, parce que l'analyse donne 1 p. 100 de carbone de moins que la formule de M. *Wœhler* n'en exige. La formule de M. *Wœhler* est $PtCl^2 + NH^4Cl + C^{26}H^{20}O^5$, tandis que celle de M. *Blyth* est $PtCl^2 + NH^4Cl + C^{25}H^{20}O^6$, qui s'accorde très bien avec les résultats numériques des deux analyses.

Pour séparer la base de ce sel, on a mélangé la dissolution du sel avec de l'ammoniaque et on l'a fait bouillir pendant qu'on y faisait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Le platine se sulfure et se dissout dans le sulfure ammonique, d'où on le précipite ensuite par l'acide chlorhydrique, et on filtre. La dissolution qui traverse le filtre est brune. La potasse en précipite la cotarnine; mais une quantité considérable de cette base reste en dissolution dans l'ammoniaque mise en liberté, qu'il faut évaporer pour que la cotarnine se dépose. On redissout ensuite le précipité dans l'acide chlorhydrique, on traite la dissolution par du charbon animal, pour la décolorer, et l'on précipite de nouveau par la potasse.

M. *Blyth* donne, à l'égard des propriétés de la cotarnine, la description suivante. A l'état de pureté elle est incolore et se présente en rosaces formées par des aiguilles (il n'a pas dit comment il l'obtenait à l'état cristallisé). A 100° elle fond, devient brune et perd 7,5 p. 100 d'eau sans se décomposer. Elle est peu soluble dans l'eau froide et un peu plus dans l'eau bouillante. Avec l'alcool elle produit une dissolution brune, dont on ne peut pas la retirer à l'état cristallin; elle est très soluble dans l'éther et dans l'ammoniaque; mais la potasse ne la dissout pas. Elle produit une dissolution rouge foncé avec l'acide nitrique. Sa dissolution aqueuse pré-

Digitized by Google

cipite les sels ferriques et cuivriques en mettant la base métallique en liberté. Les sels cotarniques sont, pour la plupart, très solubles dans l'eau.

On a analysé la cotarnine cristallisée ainsi que la cotarnine anhydre. L'analyse des cristaux de cotarnine a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	61,41	25	61,68
Hydrogène. . .	6,38	30	6,16
Nitrogène . . .	5,52	2	5,82
Oxygène. . . .	26,69	8	26,34

Comme le sel double avec le chlorure platinique ne renferme que 6 at. d'oxygène, il est évident que les 2 at. d'oxygène qui se trouvent ici en sus sont dus à l'eau de cristallisation, et que la cotarnine en renferme par conséquent 2 atomes, d'où il résulte que sa formule est $2\dot{H} + \overline{N}H^3C^{25}H^{20}O^6$. Dans l'analyse de la cotarnine anhydre on s'est borné à déterminer le carbone et l'hydrogène, qui s'accordent assez bien avec le calcul. La perte d'eau qu'éprouve la cotarnine cristallisée par la fusion est de 7,51 p. 100 ; d'après le calcul elle doit être de 7,44. L'on voit, d'après cela, que la composition de ce corps paraît être déterminée d'une manière satisfaisante.

Le chlorhydrate est très soluble, et cristallise d'une dissolution concentrée en longues aiguilles soyeuses, qui contiennent 5 at. ou 14,67 p. 100 d'eau de cristallisation qu'elles perdent à 100°. La formule du sel anhydre est $NH^4Cl + C^{25}H^{20}O^6$.

M. *Blyth* a aussi analysé l'acide opianique de M. *Wœhler* et a obtenu le même résultat et le même excès d'hydrogène relativement à la formule admise par MM. *Wœhler* et *Liebig* (Rapport 1844, p. 234).

Quand on dissout les rhomboèdres d'acide hémipique, dont il a été question plus haut, dans de l'eau bouillante, la dissolution saturée dépose, par le refroidissement, des prismes rhomboïdaux qui, après une nouvelle dissolution dans l'eau, se déposent, par l'évaporation spontanée, en rhomboèdres aplatis. L'analyse de cet acide, ainsi que celle du sel argentique, lui a donné les mêmes résultats que M. *Wœhler* avait obtenus avant lui (Rapport 1844, p. 242).

Narcogénine. — Dans les expériences que M. *Blyth* a faites en vue de préparer le chlorure platinico-cotarnique, il a obtenu une autre base qu'il a appelée *narcogénine*. Cette nouvelle base se forme lorsqu'on traite le chlorure platinico-narcotique avec une quantité de chlorure platinique beaucoup trop faible pour obtenir le sel double de la cotarnine. Le chlorure platinico-narcogénique cristallise en longues aiguilles orange clair, qui se distinguent des sels doubles de la narcotine et de la cotarnine par leur forme, leur couleur, et la décomposition qu'elles éprouvent par l'am-

Digitized by Google

moniaque; l'ammoniaque est sans action sur les sels doubles de ces deux dernières bases. Quand on fait bouillir le sel double de narcogénine avec de l'ammoniaque, il pâlit et se convertit en un mélange de chlorure platinico-ammonique avec la base végétale, d'où l'on peut extraire cette dernière par l'acide chlorhydrique étendu ; si l'on fait bouillir la dissolution avec du charbon animal pour la décolorer, et qu'on la précipite ensuite par de l'hydrate potassique, on obtient la base végétale sous la forme d'une poudre blanche qui attire l'humidité de l'air avec une très grande avidité, et qui est de la narcotine régénérée; c'est en vue de cette propriété que le nom de narcogénine lui a été donné.

Les résultats que l'on a obtenus par l'analyse du chlorure platinico-narcogénique, en se bornant à déterminer le platine, le carbone et l'hydrogène, s'accordent très bien avec la formule $PtCl^2 + NH^4Cl + C^{36}H^{15}O^{10}$.

Après avoir reconnu que l'ammoniaque sépare de la narcotine du chlorure platinico-narcogénique, et s'être assuré de l'identité de la narcotine, soit par ses propriétés, soit par l'analyse du sel double qu'elle formait avec le chlorure platinique, il restait à examiner l'autre produit qui accompagne la narcogénine, et qui devait se trouver dans la liqueur ammoniacale qui avait déposé la narcotine.

Cette liqueur était d'un rouge foncé, comme une dissolution de chlorure platinoso-ammonique, et déposait par le refroidissement une poudre d'un blanc sale qui n'a pas été analysée. M. *Blyth* croit que cette poudre était le chlorure platineux ammoniacal de M. *Magnus;* mais celui-ci est vert.

On a traité la dissolution par l'hydrogène sulfuré pour combiner le platine avec le soufre, puis on l'a rendue acide par l'acide chlorhydrique, et l'on a filtré pour séparer le sulfure platinique. La liqueur filtrée était verte, mais on n'a pas indiqué à quelle cause on devait attribuer cette couleur verte. En mélangeant cette liqueur avec de la potasse et faisant bouillir pour chasser l'ammoniaque, on a obtenu de petits cristaux de la forme de ceux de la cotarnine; on les a ensuite redissous dans l'acide chlorhydrique, on a fait bouillir la dissolution avec du charbon animal pour la décolorer, puis on a précipité par la potasse, qui en a séparé de la cotarnine, dont on a préparé et analysé le sel platinique double pour s'assurer de son identité. La composition de ce sel coïncidait effectivement avec celle du chlorure platinico-cotarnique.

M. *Blyth* conclut de ces réactions : que la narcogénine ne peut pas exister à l'état isolé; que, lorsqu'on cherche à l'isoler, elle se décompose de telle façon que 2 at. de narcogénine produisent 1 at. de cotarnine et 1 at. de narcotine; que les 2 at. de chlorure platinique sont réduits à l'état de chlorure platineux, et que les 2 équivalents de chlore qui s'en

Digitized by Google

séparent décomposent 2 at. d'eau, dont l'oxygène se porte sur la narcogénine, tandis qu'il se forme 2 équivalents d'acide chlorhydrique qui se combinent avec l'ammoniaque.

Si de 2 at. de narcogénine = 72C + 76H + 4N + 22O
on retranche 1 at. de cotarnine et
1 at. de narcotine = 71C + 76H + 4N + 20O

il reste = 1C + 2O

c'est-à-dire 1 at. d'acide carbonique. Ainsi 2 at. de narcogénine se convertissent en 1 at. de cotarnine, 1 at. de narcotine, et 1 at. d'acide carbonique.

Il est à regretter qu'on n'ait pas essayé de décomposer le sel de narcogénine par l'hydrogène sulfuré, sans ajouter de l'ammoniaque, qui entraîne de si grandes complications par l'influence qu'elle exerce pendant l'ébullition sur le sel platinique; on aurait peut-être réussi de cette manière à obtenir du chlorhydrate narcogénique, dont la décomposition par l'hydrate potassique aurait été moins difficile et plus sûre à opérer; peut-être aussi en serait-il résulté un autre sel que le sel platinique double.

M. *Blyth* explique la métamorphose qu'éprouve la narcotine par un grand excès de chlorure platinique au moyen des formules suivantes :

1 at. de narcotine et 7 at. d'oxygène = 46C + 50H + 2N + 21O

donnent lieu à

1 at. de cotarnine.	= 25C	+ 26H	+ 2N	+ 6 O
1 at. d'acide opianique hydraté . .	= 20C	+ 18H		+ 10O
1 at. d'acide carbonique.	= C	+		+ 2O
2 at. d'eau.	=	6H		+ 3O
	46C	+ 50H	+ 2N	+ 21O

Je ferai observer que si l'acide opianique contient 1 équivalent d'hydrogène de moins, ainsi que je l'ai montré dans le Rapport précédent et que toutes les analyses tendent à le prouver, la narcotine n'absorbe que 6 at. d'oxygène et ne donne lieu qu'à 2 at. d'eau. M. *Blyth* s'est assuré de la formation d'acide carbonique pendant la décomposition de la narcotine, en faisant passer un courant d'hydrogène sur la liqueur en ébullition, et le conduisant ensuite dans de l'eau de chaux, où il déposait de l'acide carbonique en quantité très faible, comme on peut le penser, mais incontestable.

2 at. de narcotine et 5 at. d'oxygène donnent lieu à 2 at. de narcogénine, 1 at. d'acide opianique hydraté et 3 at. d'eau; et 2 at. de narcogénine et 9 at. d'oxigène équivalent à 2 at. de cotarnine, 1 at. d'acide opianique hydraté, 2 at. d'acide carbonique et 3 at. d'eau.

Digitized by Google

QUINOLINE. — M. *Bromeis* (1) a fait de nouvelles recherches sur la quinoline, qui a été découverte par M. *Gerhardt* (Rapport 1843, p. 205) en distillant la quinine, la cinchonine et la strychnine avec de l'hydrate potassique très concentré.

M. *Bromeis* l'a préparée en distillant 1 once de cinchonine avec 3 onces d'hydrate potassique et 1/4 d'once d'eau, dans une cornue tubulée munie d'un récipient tubulé et à la température nécessaire pour maintenir la masse en ébullition permanente. Quand la majeure partie de l'eau avait passé à la distillation, il se dégageait un peu d'hydrogène, la masse écumait et devenait en quelques points d'un rouge pourpre qui s'étendait peu à peu sur toute la masse. En même temps que la coloration commençait, il passait des gouttes huileuses avec l'eau; pour éviter que la masse se charbonne, il faut rajouter toutes les cinq minutes autant d'eau qu'il en distille. Quand l'opération est terminée, il reste dans la cornue un mélange de carbonate potassique et de potasse caustique.

La description que M. *Gerhardt* a donnée de la quinoline est parfaitement exacte, mais son analyse ne l'est pas sous tous les rapports.

La quinoline est une huile transparente et incolore plus pesante que l'eau; elle a une saveur amère et une odeur qui rappelle l'acide cyanhydrique; elle a une réaction alcaline très prononcée; elle est peu soluble dans l'eau; mais l'alcool, l'éther et tous les acides étendus la dissolvent facilement. La quinoline brute renferme un peu d'ammoniaque et d'eau dont on la délivre par la distillation; dans cet état, sous l'influence de la chaleur, elle se trouble en vertu de la séparation de l'eau qui entraîne l'ammoniaque, et quand l'eau est évaporée, elle redevient claire. Elle entre ensuite en ébullition en dégageant au commencement encore un peu d'eau, puis elle passe à peu près à l'état anhydre et distille presque sans laisser de résidu, si l'on a soin de ne pas dépasser par trop la température du point d'ébullition. (M. *Gerhardt* avait cru qu'on ne pouvait la distiller qu'avec de l'eau, et qu'elle se décomposait quand on la distillait seule.) Elle produit sur le papier une tache d'huile qui disparaît peu à peu. A — 20° elle conserve sa transparence, lors même qu'elle est hydratée.

L'analyse de la quinoline anhydre a produit (2) :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . . .	82,848	82,865	19	83,850
Hydrogène . . .	5,968	5,873	16	5,865
Nitrogène. . .	10,003	10,230	2	10,285
	98,819	98,968		

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 130.

(2) Ces résultats ont été recalculés d'après les poids atomiques corrigés du carbone et du nitrogène.

Digitized by Google

$=NH^2+C^{19}H^{10}$. Nous reviendrons plus bas sur la perte de carbone. A 0° la quinoline se combine avec 2 at. d'eau; à +15°, elle se trouble par la séparation d'un atome d'eau, puis elle redevient claire, et contient alors $NH^3+C^{19}H^{10}+\dot{H}$. Ce dernier atome d'eau ne s'échappe pas à 100°. Ces deux hydrates ont été soumis à l'analyse; je reproduirai ici l'analyse de celui qui renferme 1 at. d'eau :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	77,974	19	78,653
Hydrogène. . .	6,243	18	6,190
Nitrogène . . .	9,610	2	9,647
Oxygène. . . .	6,173	1	5,510

On retrouve encore ici une perte de carbone relativement au résultat du calcul. Cette combinaison peut aussi être représentée par $N\dot{H}^4+C^{19}H^{10}$. Il aurait été intéressant que M. *Bromeis* examinât si la quinoline anhydre ne possède pas des propriétés basiques moins bien déterminées que la quinoline hydratée, ainsi que cela a lieu pour la base de platine de M. *Reiset*.

Chlorhydrate quinolique. La quinoline absorbe le gaz chlorhydrique avec une grande avidité, s'échauffe et fond; après le refroidissement, elle se prend en masse cristalline rayonnée. Elle peut cependant absorber une plus forte proportion de gaz acide chlorhydrique, et forme, à ce qu'il paraît, un sel acide qui sublime en partie, pendant l'expérience, dans le gaz chlorhydrique. Le sel neutre est déliquescent et se liquéfie à l'air; le sel acide a une réaction acide très prononcée.

Le chlorure platinique précipite dans la dissolution de ce sel, un sel double cristallin, jaune, qui est soluble dans l'eau bouillante. Quand on mélange des dissolutions bouillantes et un peu étendues, il ne se produit pas de précipité, mais le mélange dépose par le refroidissement de beaux faisceaux de prisme jaune d'or, qu'on a soumis à une seconde cristallisation avant de les analyser. Ce sel double a donné 28,23, 28,34 à 28,81 p. 100 de platine. L'analyse de ce sel par la combustion a levé tous les doutes sur la composition de la quinoline, qui maintenant est bien établie. Il paraît que la quinoline isolée se volatilise en petite quantité pendant la combustion et cause ainsi un déficit dans le résultat du carbone. Voici les résultats de l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	33,367	19	33,374
Hydrogène. . .	2,680	18	2,627
Nitrogène. . . .	4,000	2	4,094
Chlore (par la perte)	31,143	6	31,095
Platine.	28,810	1	28,810

Digitized by Google

L'accord qui règne entre les résultats du calcul et ceux de l'analyse est parfait; la composition de ce sel s'exprime donc par la formule $Pt\,Cl^2 + NH^4Cl + C^{19}H^{10}$. Le nitrogène dans les analyses précédentes a été calculé d'après celle-ci, pour laquelle on a pu employer la méthode de M. *Will*, qui n'est pas applicable à l'analyse de la quinoline libre, puisque l'hydrate potassique ne la décompose pas, ainsi qu'on peut le concevoir d'après la méthode de préparation.

Le chlorure mercurique forme avec le chlorhydrate quinolique un sel double peu soluble, qu'on obtient en écailles nacrées par le refroidissement du mélange des dissolutions chaudes. Il a l'odeur de la quinoline et se décompose à une température peu élevée; il rougit d'abord, puis il noircit.

Quand on compare l'analyse de M. *Gerhardt* avec celle que nous venons de mentionner, on voit que le sel qu'il a analysé n'était pas bien sec et qu'il a obtenu trop d'hydrogène, qui lui a fait admettre 2 équivalents d'hydrogène de plus dans la formule. Le reste est exact.

La formation de la quinoline aux dépens de la quinine et de la cinchonine est très simple. 1 at. de quinine $= NH^3 + C^{20}H^{18}O^2$ donne naissance à 1 at. de quinoline, 1 at. d'acide carbonique et 8 at. d'hydrogène qui s'échappent à l'état de gaz. 1 at. de cinchonine $= NH^3 + C^{20}H^{18}O$ et 1 at. d'eau produisent par leur décomposition 1 at. de quinoline, 1 at. d'acide carbonique et 10 at. d'hydrogène à l'état de gaz.

Bases de l'essence de moutarde. — Dans le Rapport précédent, p. 250, j'ai extrait du *Traité de Chimie* de M. *Liebig* les résultats des recherches de MM. *Will* et *Varrentrapp* sur les bases végétales qu'on retire de l'essence de moutarde. M. *Will* (1) a publié maintenant les expériences qui ont conduit à ces résultats. Comme l'extrait que j'en ai donné précédemment est assez complet à l'égard des résultats positifs concernant ces trois bases, je me bornerai à renvoyer au mémoire original pour les résultats analytiques qui confirment les formules que j'ai mentionnées. Mais ce travail intéressant et important renferme beaucoup d'autres détails qui ne concernent pas ces bases et sur lesquels je reviendrai à l'occasion de l'essence de moutarde.

Bases produites par l'harmaline. — Dans le Rapport 1842, p. 152, nous avons vu que M. *Gœbel* a découvert dans la graine du *peganum harmala* une nouvelle base végétale qu'il a appelée harmaline. M. *Fritzsche* (2) a trouvé que l'harmaline peut s'oxygéner dans différentes circonstances et donner lieu à deux autres bases, qu'il a appelées *leucoharmine*, de λευκος, blanc, et *chrysoharmine*, de χρυσος, or.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 1.
(2) Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar, II, p. 19.

Digitized by Google

Leucoharmine. — On obtient la leucoharmine en exposant à une température élevée le chromate harmalique, qui est un sel jaune pulvérulent et peu soluble dans l'eau, et qui se convertit en une masse noire et poreuse. Quand on reprend cette masse par l'alcool bouillant et qu'on laisse refroidir, on obtient des cristaux aciculaires incolores de leucoharmine. On peut aussi l'obtenir en traitant l'harmaline par une petite quantité d'acide nitrique; quand ensuite on concentre la liqueur et qu'on la mélange avec de l'acide nitrique concentré, il se forme un précipité de nitrate leucoharmique, insoluble dans l'acide concentré, qui retient le sel harmalique en dissolution. Lorsqu'on a un mélange d'harmaline et de leucoharmine et qu'on veut les séparer, sans craindre de perdre l'harmaline, on le dissout dans l'alcool auquel on a ajouté de l'acide acétique, on chauffe, et l'on précipite la leucoharmine par l'ammoniaque; celle-ci se dépose en cristaux blancs, tandis que l'harmaline, qui se résinifie dans cette opération, reste en dissolution dans la liqueur.

Chrysoharmine. — Pour obtenir la chrysoharmine on ajoute de l'alcool à une dissolution aqueuse de sulfate harmalique, puis on y verse peu à peu de l'acide nitrique concentré qui produit un précipité jaune abondant, qui est un sel de la nouvelle base. On le lave avec de l'alcool, on le redissout dans l'eau et l'on précipite par l'ammoniaque caustique. Le précipité est la chrysoharmine pure et d'une couleur jaune d'or. Cette base se distingue des deux autres en ce que le sulfate est presque insoluble dans une liqueur qui contient de l'acide sulfurique libre, de sorte que lorsqu'on a un mélange de ces trois bases et qu'on ajoute de l'acide sulfurique, le sulfate chrysoharmique se précipite, tandis que les deux autres restent en dissolution.

Porphyrharmine. — M. *Fritzsche* a proposé de changer le nom de harmala, que M. *Gœbel* a donné à la base rouge, contre celui de porphyrharmine. Cette base se produit peu à peu par la réaction de l'alcool sur les graines. Pour la préparer, on remplit un flacon complétement avec les graines, on y verse ensuite de l'alcool de manière que la couche supérieure soit recouverte de ce liquide et on l'abandonne à lui-même, en ayant soin de rajouter de temps en temps de l'alcool, à mesure qu'il s'évapore. Quand la base rouge est formée, on peut l'extraire des graines en ajoutant un acide à l'alcool; mais si l'on distille l'alcool, la dissolution perd sa belle couleur rouge-pourpre et devient rouge-brun. Si l'on décante l'alcool avant de l'avoir acidulé et qu'on traite ensuite les graines par un acide et de l'eau, on n'en extrait pas la totalité de la substance rouge; mais en mélangeant la dissolution aqueuse et acide avec de l'ammoniaque, la base se précipite en flocons d'un beau rouge-pourpre. L'on réussit toutefois difficilement à l'obtenir entièrement exempte d'une certaine quantité d'harmaline.

Digitized by Google

LOPHINE. — M. *Laurent* (1) a décrit un nouveau corps qui appartient à la classe des bases végétales, et qu'il a appelé *lophine*. Voici comment on l'obtient.

On chauffe avec précaution dans une cornue le corps cristallin qui résulte de l'action de l'ammoniaque liquide sur l'essence d'amandes amères (l'hydrobenzamide de M. *Laurent*, Rapports 1837, p. 271, et 1838, p. 337, éd. s., dont on peut exprimer la composition par $C^{14}H^{12} + \ddot{N}$, nitrure de picramyle); il se dégage de l'ammoniaque et une huile odorante. Quand le dégagement d'ammoniaque cesse, on peut continuer à distiller le résidu; mais il vaut mieux interrompre l'opération. Par le refroidissement, il se prend en masse cristalline fibreuse; on le réduit en poudre et on le fait bouillir avec de l'éther, qui en extrait une matière qui se dépose par le refroidissement, qu'il appelle amarone, et dont nous reparlerons plus loin. La partie insoluble, qui est la plus considérable, est la lophine. La lophine est insoluble dans l'alcool; mais avec une petite quantité d'hydrate potassique elle se dissout dans l'alcool bouillant. On la fait bouillir avec de l'alcool, et l'on ajoute de l'hydrate potassique par petites portions jusqu'à ce que tout soit dissous. La lophine cristallise, pendant le refroidissement, en houppes d'aiguilles soyeuses; on décante la dissolution alcaline et on lave les cristaux avec de l'alcool. M. *Laurent* fait observer qu'on peut probablement aussi l'obtenir en la dissolvant dans de l'alcool aiguisé par de l'acide chlorhydrique et en saturant la dissolution chaude avec de l'ammoniaque.

Quand on distille une des combinaisons du nitrure picramylique avec le sulfure picramylique (Rapport 1842, p. 187), on obtient de la lophine dans le produit de la distillation, où elle est mélangée avec une foule de corps oléagineux qui se forment en même temps qu'elle; mais on peut l'en séparer en traitant ce produit avec un peu d'éther et en faisant bouillir le résidu avec de l'alcool ou de l'éther; ce qui ne se dissout pas est la lophine.

Cette base est incolore, inodore et insipide. Elle fond à 260°, se prend en masse cristalline par le refroidissement, et la surface se tapisse d'une couche d'aiguilles sublimées; elle passe à la distillation sans altération. Elle est insoluble dans l'eau bouillante et presque insoluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et l'huile de naphte bouillants. La dissolution alcoolique la dépose, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles; l'huile de naphte la dépose en forme de poudre, et l'essence de térébenthine en poudre cristalline, qui, au microscope, paraît être formée de prismes rhomboïdaux droits et aplatis. Le liquide qui la dissout le mieux est de l'alcool auquel on a ajouté de l'hydrate potassique; on peut la faire

(1) Revue scientif. et industr., XVI, 272.

Digitized by Google

bouillir longtemps dans ce véhicule sans la décomposer. Elle ne produit pas de réaction alcaline sur le papier de tournesol. Avec les acides elle donne des sels qui sont solubles dans l'alcool, mais qui sont insolubles dans l'eau.

Elle se combine avec le brome, sans donner lieu à de l'acide bromhydrique, et produit un corps liquide, soluble dans l'éther. Quand on mélange la dissolution éthérée avec de l'alcool et qu'on l'abandonne à l'évaporation spontanée, on obtient la combinaison bromée en prismes rectangulaires jaunes et brillants, qui dégagent du brome sous l'influence de la chaleur, et qui, au contact de l'eau, perdent leur couleur et se réduisent en poudre.

La lophine est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	85,64	46	85,99
Hydrogène. . . .	5,36	34	5,30
Nitrogène	9,24	4	8,71
	100,24		

Le poids atomique a été déterminé par sa capacité de saturation, qui conduit à la formule $\ddot{N}H^3 + C^{46}H^{28}N^2$, ou peut-être à $\ddot{N}H^3 + (\ddot{N}H^2 + C^{46}H^{24})$.

Le *chlorhydrate lophique* s'obtient en dissolvant de la lophine dans un peu d'alcool bouillant mélangé avec de l'acide chlorhydrique ; il se dépose par le refroidissement en grains arrondis. Si l'on prend une grande proportion d'alcool et qu'on mélange la dissolution bouillante avec de l'eau bouillante, dont on n'ajoute que la quantité nécessaire pour que le sel commence à se précipiter, on obtient ce dernier, par le refroidissement, en écailles cristallines brillantes qu'on peut laver avec de l'eau, qui ne les dissout pas. Ce sel est composé de $\ddot{N}H^4Cl + C^{46}H^{28}N^2$.

Le sel platinique double s'obtient en mélangeant les dissolutions alcooliques bouillantes des deux sels ; il cristallise peu d'instants après en lames rhomboïdales allongées orange pâle, qu'on peut laver avec de l'eau. L'analyse a donné 18,3 p. 100 de platine, tandis que le calcul en suppose 18,72 p. 100.

Le *sulfate lophique* se prépare comme le chlorhydrate et cristallise en lames brillantes et allongées ; le sel qu'on obtient est un mélange d'un sel acide et d'un sel neutre. L'ammoniaque de la lophine se convertit, en présence d'oxacides, en oxyde ammonique, comme cela a lieu avec les autres bases de ce genre.

L'eau ne précipite pas ce sel complétement de la dissolution alcoolique.

Le *nitrate lophique* s'obtient de la même manière et cristallise en écailles brillantes, qui contiennent 2 at. d'eau de cristallisation, qui s'échappent au moment où le sel entre en fusion. Si l'on continue à élever

Digitized by Google

la température, de manière à fondre le sel complétement, il dégage des vapeurs rouges, et quand ce dégagement cesse, le résidu est composé de $46C + 36H + 4N + 4O$, qu'on peut peut-être représenter par $C^{46}H^{36}N^2O + \dddot{N}$, ou par $(NH^2 + C^{46}H^{32}O) + \dddot{N}$. Quand on arrose la lophine avec de l'acide nitrique ordinaire, elle produit une masse visqueuse, qui est le nitrate lophique; mais, si on les fait bouillir ensemble, la lophine se décompose et donne naissance à un corps liquide jaune qui se fige par le refroidissement. M. *Laurent* appelle ce corps *nitrolophyle*. On le prive de l'eau-mère acide en le faisant bouillir avec de l'alcool, qui le livre sous la forme d'une poudre cristalline orange. Quand on chauffe cette poudre, elle fond, commence à sublimer, mais ne tarde pas à brûler avec déflagration et laisse un charbon volumineux. Elle est presque insoluble dans l'alcool bouillant, qui dépose cependant quelques flocons cristallins par le refroidissement. Avec l'hydrate potassique elle produit une dissolution brun-rouge dans laquelle l'eau produit un précipité brun qui devient jaune pendant le lavage. L'eau de lavage dissout une combinaison potassique qui donne un précipité jaune avec les acides. Il paraît que ce précipité est le nitrolophyle inaltéré. L'analyse du nitrolophyle, chauffé jusqu'à la fusion naissante, a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	60,00	46	60,52
Hydrogène. . . .	3,14	28	3,07
Nitrogène	15,70	10	15,30
Oxygène	21,16	12	21,11

$= C^{46}H^{28}N^4O^3 + 3\dddot{N} = (2NH^2 + C^{46}H^{20}O^3) + 3\dddot{N}$. Il est clair que ce corps peut encore être composé de plusieurs manières différentes. M. *Laurent* l'envisage comme de la lophine dans laquelle 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de $\dddot{N}$, c'est-à-dire par 3 équivalents de nitrogène, et, par-dessus le marché, 12 at. d'oxygène.

Ce corps à l'état cristallisé contient 3 ou 4 at. d'eau de cristallisation.

Amarine. — M. *Laurent* (1) a, en outre, communiqué quelques détails sur une autre base végétale qui est engendrée par l'essence d'amandes amères et l'ammoniaque, et qui est composée de $C^{46}H^{36}N^4 = NH^3 + C^{46}H^{30}N^2$. Avec l'acide chlorhydrique elle produit le sel $NH^4Cl + C^{46}H^{30}N^2$, et avec le chlorure platinique elle donne un sel double qui se présente en cristaux jaunes. J'emprunte les détails que je vais donner sur cette base à un mémoire (2) qui n'a paru que cette année. Quand on dissout l'essence d'amandes amères dans de l'alcool, qu'on sature la dissolu-

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 178.
(2) Comptes-Rendus mensuels, p. 33.

Digitized by Google

tion par du gaz ammoniac et qu'on la laisse en repos pendant quarante-huit heures, elle se remplit de cristaux. On ajoute alors de l'eau, on fait bouillir jusqu'à ce que l'ammoniaque et l'alcool en soient presque complétement chassés; puis on sature la dissolution bouillante avec de l'acide chlorhydrique, qui sépare une huile et une matière cristalline, dont on sépare la liqueur chaude par décantation. On traite le précipité par une nouvelle portion d'eau bouillante qu'on rajoute ensuite à la liqueur; puis on mélange cette dernière, pendant qu'elle est chaude, avec de l'ammoniaque caustique, qui précipite immédiatement, ou seulement après quelques minutes, des aiguilles microscopiques blanches qu'on lave convenablement, et qui sont l'amarine. Pour les purifier, on les redissout dans de l'alcool chaud aiguisé avec un peu d'acide chlorhydrique, et l'on neutralise la dissolution par l'ammoniaque; l'amarine se dépose par le refroidissement en belles aiguilles hexagones, terminées par deux ou quatre plans et parfaitement pures.

Elle est incolore, inodore et presque insipide; elle fait passer au bleu le papier de tournesol rougi et humide; sous l'influence de la chaleur elle fond et se fige en masse cristalline; elle sublime sans altération; elle est insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant la dissout assez bien et en dépose la plus grande partie, par le refroidissement, à l'état cristallin. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	84,20	46	84,56
Hydrogène. . . .	5,97	36	6,04
Nitrogène	9,70	4	9,40

Quand on la sature avec de l'acide chlorhydrique, elle produit une huile qui, par le refroidissement, devient visqueuse et se laisse tirer en fils, mais qui finit par durcir. Le sel se dissout peu dans l'eau froide, mais très bien dans l'alcool et l'éther. On peut le distiller sans l'altérer. L'amarine se combine avec le brome, et donne lieu à du bromhydrate amarique et à une autre combinaison qui n'a pas encore été examinée. Le sel platinique double qu'on obtient en mélangeant les dissolutions alcooliques bouillantes cristallise par le refroidissement en aiguilles jaunes, qui, lorsque la cristallisation est terminée, présentent une masse grenue formée d'octaèdres irréguliers. Il renferme 19,6 p. 100 de platine; le calcul en suppose 19,58 p. 100.

Le sulfate amarique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et peut s'obtenir sous forme de petits cristaux. L'amarine produit avec l'acide nitrique une masse encore plus molle qui se dissout dans l'eau bouillante et s'en dépose en prismes microscopiques.

Quand on veut donner des noms à de nouvelles combinaisons, il faut

Digitized by Google

avoir soin que le nom ne fasse pas allusion à une propriété qui soit commune à presque tous les corps de la même espèce. Le mot amarine est mal choisi, en ce sens, et doit être changé. Je propose de le remplacer par celui de picramine, qui rappelle son origine, l'essence d'amandes amères.

NOUVELLES BASES TIRÉES DES PRODUITS DE LA NAPHTALINE. — Dans le Rapport 1843, p. 313, j'ai mentionné les expériences intéressantes de M. *Zinin* sur la nitro-naphtalase ($C^{20}H^{14}O + \dddot{N}$) de M. *Laurent*, qui en présence de l'hydrogène sulfuré donne naissance à une base salifiable, la naphtalidam (naphtalidine), et sur la nitrobenzine ($C^{14}H^{10}O + \dddot{N}$) de M. *Mitscherlich*, qui dans les mêmes circonstances produit de l'aniline. Il a continué ses expériences (1) sur la nitronaptalise ($C^{20}H^{10}O^3 + \dddot{N}$) de M. *Laurent* (Rapport 1843, p. 307), et a obtenu une base salifiable analogue, mais d'une composition différente. Pour la préparer, on dissout la nitronaphtalise dans de l'alcool saturé d'ammoniaque, avec lequel elle produit une dissolution rouge-carmin, dans laquelle on fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation. La couleur devient alors brun-verdâtre. Quand ensuite on chauffe la liqueur dans une cornue et qu'on fait bouillir, elle précipite du soufre, puis on rajoute de l'eau, on fait bouillir un moment et l'on filtre. Pendant le refroidissement, elle dépose une foule d'aiguilles rouge-cuivre. Au fond de la cornue il reste une masse molle goudroneuse qu'on fait bouillir à plusieurs reprises dans de l'eau pure, tant que cette eau, après la filtration, dépose des cristaux pendant le refroidissement. On rassemble ensuite tous ces cristaux, on les dissout dans l'eau bouillante, et on les obtient à l'état de pureté après le refroidissement. M. *Zinin* a donné à cette base le nom impropre de *séminaphtalidam*. De même que j'ai proposé de changer le nom de naphtalidam contre celui de naphtalidine, je propose de remplacer celui-là par *naphtidine*, ou bien si l'on désire plutôt un nom qui rappelle sa composition, par *décatétryle ammoniacal*.

La naphtidine cristallise en aiguilles jaunes cuivrées qui ont presque un éclat métallique. Elles sont inaltérables à l'air, n'éprouvent aucune modification à 100°, fondent à 160°, et commencent à sublimer à 200°; mais la majeure partie se décompose. Chauffées à l'air, elles prennent feu et brûlent avec une flamme fuligineuse qui répand l'odeur de la naphtaline; elles sont peu solubles dans l'eau et se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution aqueuse est d'un brun rouge-jaunâtre. Les dissolutions aqueuses et alcooliques se décomposent au contact de l'air, deviennent brunes et produisent peu de naphtidine par l'évaporation; la majeure partie de la base se convertit en une poudre brune, qui com-

(1) L'Institut, n° 567, p. 376.

Digitized by Google

mence à se déposer pendant l'évaporation. On obtient la même combinaison par l'oxydation de la naphtidine au moyen de l'acide nitrique.

Avec l'acide sulfurique concentré, elle produit une dissolution violette qui peut se conserver pendant plusieurs mois sans s'altérer; quand on ajoute de l'eau, elle se prend en masse formée de cristaux blanc-rougeâtre.

D'après l'analyse, la naphtidine est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	75,72	75,47	10	75,79
Hydrogène. . . .	6,33	6,30	10	6,31
Nitrogène. . . .	18,00	18,00	2	17,90

$= \ddot{N}H^3 + C^{10}H^4$ (décatétryle ammoniacal).

La meilleure manière de préparer les sels de cette base est de dissoudre cette dernière dans de l'alcool froid et d'ajouter immédiatement l'acide avec lequel on veut la combiner. Le sel, qui est peu soluble dans l'alcool, se précipite à l'état cristallin. Si l'on ajoute l'acide goutte à goutte, on peut s'arrêter de manière qu'il n'y ait pas un excès d'acide qui souillerait le sel. Quand elle se combine avec des oxacides, l'ammoniaque se convertit en oxyde ammonique, et avec les hydracides en ammonium, comme cela a lieu avec les autres bases du même genre. Les sels sont incolores, et la dissolution alcoolique se décolore à mesure que le sel se précipite.

Le *chlorhydrate* se précipite en aiguilles ou en écailles, qui ont presque l'éclat de l'argent, qu'on peut conserver quand elles ont été séchées, mais qui ne tardent pas à brunir quand elles sont humides. Elles se décomposent à la distillation sèche, se dissolvent un peu dans l'alcool et dans l'eau, et très peu dans l'éther. D'après l'analyse, elles sont composées de $\ddot{N}H^4Cl + C^{10}H^4$ (chlorure décatétrylico-ammonique).

Le chlorhydrate produit avec le chlorure platinique un sel double peu soluble qui est une poudre jaune-brun, contenant 34,59 p. 100 de platine. Avec le chlorure mercurique, il produit un sel soluble qui cristallise en écailles brillantes.

Le *sulfate*, préparé comme il a été dit plus haut, est une poudre d'un blanc mat, quand il a été séché à 100°. Il est soluble dans l'eau, mais se colore pendant l'évaporation, et dépose des lames brunes. L'analyse exacte de ce sel a conduit à la formule $\ddot{N}H^4\ddot{S} + C^{10}H^4$ (sulfate décatrylico-ammonique).

Le *phosphate* est un précipité écailleux blanc et brillant. Il est un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, et cristallise sans altération par l'évaporation de ces dissolutions.

L'*oxalate* est une poudre cristalline blanche; quand on mélange des dissolutions chaudes, il se dépose en lames blanches et brillantes.

Digitized by Google

Bases végétales de l'eschholzia californica. — M. *Walz* (1) a découvert dans l'eschholzia californica trois nouvelles bases végétales auxquelles il n'a pas encore donné de noms.

1. *Base végétale qui donne des sels rouges.* Cette base s'obtient de la manière suivante : on épuise la racine sèche avec un mélange d'acide acétique et d'eau, on évapore la liqueur rouge jusqu'à ce que le volume en soit réduit au quadruple de celui de la racine employée, on filtre s'il est nécessaire, et l'on précipite par l'ammoniaque. Le précipité a une couleur violette particulière ; on le lave bien, on le sèche à une douce chaleur, puis on le traite à plusieurs reprises par l'éther. On mélange les dissolutions éthérées et l'on y fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique, aussi longtemps qu'il produit un rouge intense. On jette ensuite ce précipité sur un filtre et on le lave avec de l'éther. En le reprenant par l'eau, il s'en sépare une résine, et l'on obtient une dissolution rouge de sang qu'on mélange avec de l'ammoniaque pour précipiter la base qu'on redissout encore dans l'éther, d'où on la précipite par l'acide chlorhydrique ; enfin on la sépare de l'acide chlohydrique par l'ammoniaque, et on la lave avec de l'eau. Quand l'eau qui traverse le filtre est incolore et insipide, la base contenue dans le filtre est pure ; dans le cas contraire, il faut la soumettre de nouveau au traitement indiqué en dernier lieu. A l'état de pureté, elle constitue une poudre blanc-gris violacé qui produit avec les acides des sels cristallisables d'un rouge intense.

2. *Base incolore, âcre et soluble dans l'éther.* On extrait cette base de la plante même par l'acide acétique et l'eau, comme la précédente, et on la précipite par l'ammoniaque. On la lave ensuite avec de l'eau ammoniacalisée, jusqu'à ce que celle-ci n'en soit plus colorée. Cela posé, on la fait sécher, on la dissout dans l'éther, qui ne dissout pas une matière colorante étrangère, puis on distille l'éther ; on redissout le résidu dans l'acide acétique, et l'on précipite la dissolution par l'ammoniaque, dans laquelle on fait ensuite digérer le précipité. Après avoir lavé le précipité, on le redissout dans un acide, on traite la dissolution par le charbon animal, on filtre et l'on précipite de nouveau. On l'obtient ainsi sous forme d'une poudre blanche, insipide, insoluble dans l'eau, mais qui se dissout dans l'alcool et dans l'éther et produit des dissolutions qui ont une saveur excessivement amère. Elle donne avec les acides des sels incolores dont la saveur est à la fois amère et très âcre.

3. *Base incolore, amère, soluble dans l'eau, et qui devient violette par l'acide sulfurique.* Cette base est contenue dans les liqueurs qui ont servi à précipiter les bases précédentes et dans les eaux de lavages. On réunit toutes ces liqueurs, on les neutralise par l'acide acétique et l'on

(1) Jahrb. für pr. Pharm., 23, VIII.

Digitized by Google

précipite la base par l'acide tannique. On fait sécher le précipité, on le dissout dans de l'alcool de 0,84 D, et l'on fait digérer la dissolution avec de l'hydrate calcique. Après avoir décanté la dissolution, on fait digérer l'hydrate avec de l'alcool pour en extraire les matières solubles dans ce dernier, puis on réunit toutes les dissolutions alcooliques qui ont une réaction alcaline, on les décompose par un courant d'acide carbonique, on sépare le carbonate calcique par le filtre, on distille l'alcool, et l'on épuise le résidu avec de l'eau distillée bouillante, qui ne dissout pas les bases précédentes avec lesquelles celle-ci se trouvait mélangée. La dissolution aqueuse est un peu colorée, de sorte qu'il faut encore l'évaporer à siccité et reprendre le résidu par l'éther qui ne dissout pas la matière colorante. La base en question cristallise pendant l'évaporation de l'éther. Quand on la chauffe légèrement, elle s'agglutine comme une résine; à cet état elle est assez soluble dans l'eau et produit une dissolution qui a une saveur amère nauséabonde. M. *Walz* a fait observer que l'ammoniaque la précipite de sa dissolution aqueuse, en grands flocons blancs; cette réaction indiquerait plutôt la présence d'un sel, et il paraîtrait que la base, préparée de cette manière, contiendrait un acide dont elle est séparée par l'ammoniaque, mais qu'elle n'en est pas précipitée lorsque la liqueur est assez étendue pour que la base s'y dissolve entièrement. Sans cette supposition on ne saurait s'expliquer le précipité que produit l'ammoniaque. Cette base se dissout dans l'alcool et dans l'éther et donne des dissolutions qui ont la même saveur que la dissolution aqueuse. Avec les acides elle produit des sels doués d'une grande solubilité et qui présentent la réaction caractéristique de devenir d'une belle couleur violette par l'acide sulfurique; une dissolution de ces sels qui n'en renferme que 1 p. 100 donne une coloration très intense quand on la mélange avec de l'acide sulfurique.

M. *Walz* se propose de communiquer plus tard des détails ultérieurs sur ces bases.

Matières végétales indifférentes. Amidon. — M. *Blondeau de Carolles* (1) a étudié l'action de l'acide sulfurique concentré sur la fécule de pommes de terre, et a trouvé que cette dernière donne lieu à deux acides sulfamidoniques.

Après avoir fait subir à la fécule un traitement préliminaire par l'éther et l'alcool pour la priver de graisse et l'avoir séchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, on la broie avec de l'acide sulfurique concentré; dans cette opération elle se convertit, sans noircir et sans décomposer l'acide, en une colle d'amidon si ferme que l'action du pilon en est entravée, et elle répand une odeur particulière. En laissant ensuite la masse en repos pendant trente-six heures, elle devient parfaitement liquide.

(1) Revue scientif. et industr., xv, 69.

Digitized by Google

Si, lorsqu'elle est encore à l'état de gelée ferme, on la délaie avec de l'eau et qu'on sature l'eau acide par du carbonate barytique, calcique ou plombique, l'acide sulfurique libre se précipite, et le sulfamidonate reste en dissolution dans la liqueur.

L'on a obtenu le même résultat en traitant de la même manière le mélange qui s'était liquéfié au bout de trente-six heures.

Le sel plombique a été employé par préférence pour l'analyse. La dissolution aqueuse du sel plombique des deux acides se comporte de la même manière. Quand on évapore la dissolution à une douce chaleur, jusqu'à consistance gommeuse, et qu'ensuite on la place dans le vide sur de l'acide sulfurique, il se forme des centres de cristallisation d'où partent des aiguilles divergentes; mais toute la masse ne cristallise pas; elle se réduit en un sirop épais qui se durcit et forme une masse blanche qui adhère fortement au verre. Ce sel se boursoufle par la distillation sèche, dégage des vapeurs qui excitent le larmoiement, et qui sont, à ce que prétend l'auteur, l'acide sulfacétique de M. *Melsens*.

L'acide obtenu avec la masse ferme a fourni à l'analyse:

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	28,31	36	28,88
Hydrogène. . . .	5,00	76	5,06
Oxygène.	40,00	36	40,48
Acide sulfurique. .	11,06	2	10,72
Oxyde plombique .	15,40	1	14,92

Le sel préparé avec la masse liquide a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	24,98	24	25,27
Hydrogène. . . .	4,48	52	4,56
Oxygène.	35,84	24	36,48
Acide sulfurique. .	14,11	2	14,10
Oxyde plombique. .	19,62	1	19,59

La formule du premier sel est $C^{36}H^{72}O^{36}\dddot{S} + \dot{P}b\dddot{S} + 2\dot{H}$,

Et celle du second sel est $C^{24}H^{48}O^{24}\dddot{S} + \dot{P}b\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Pour déterminer l'oxyde plombique on a précipité 0,196 gr. de l'un des sels, et 0,401 gr. de l'autre sel par l'acide sulfurique; ces quantités sont trop faibles pour donner un résultat exact. Il paraît qu'on n'a pas déterminé directement l'acide sulfurique ni l'eau, de sorte que les chiffres indiqués sont simplement déduits par le calcul, faute de données.

L'on a aussi examiné le sel calcique du second acide. Par la dessiccation il s'est réduit en une gomme dure et transparente. La formule qu'on a ob-

Digitized by Google

tenue est la même que celle du sel plombique, dans laquelle il n'y a qu'à remplacer Pb par Ca.

Ces expériences prouvent qu'il existe sans aucun doute un acide sulfamidonique, mais rien autre ; elles ont été faites sans jugement. M. *Blondeau* admet que l'acide sulfurique se combine avec toute la masse de la fécule. Il a trouvé qu'il se formait un sel cristallisable dans le sirop, mais il n'a pas essayé de le séparer. L'acide sulfurique donne certainement lieu à de la dextrine avec la fécule, et toute la dextrine qui ne se combine pas chimiquement avec l'acide sulfurique reste en dissolution dans la liqueur avec le sel plombique, de façon que le corps qu'il a soumis à l'analyse était un mélange de sel plombique et de dextrine, qui était la cause pour laquelle toute la masse ne cristallisait pas. Si, pendant les trente-six heures qu'il a abandonné ce mélange à lui-même, il en eût retiré une petite quantité toutes les deux heures et qu'il l'eût analysée, il aurait probablement obtenu dix-huit acides différents, c'est-à-dire qu'il aurait obtenu un mélange de dextrine avec du sulfamidonate, ou plutôt du sulfodextrate plombique dans dix-huit proportions différentes. S'il avait essayé de décomposer la dissolution du sel plombique par l'hydrogène sulfuré, et de précipiter la dextrine par l'acool, il est très probable qu'il aurait obtenu l'acide dextrique en dissolution dans l'alcool, et qu'il aurait pu préparer des sels propres à l'analyse, et qui auraient été exempts de dextrine.

En se fondant sur ces bases plus que chancelantes, il élève ensuite sur l'isomérie de l'amidon et des sucres des théories qui sont, du reste, assez plausibles. Il prétend que tous ces corps sont des modifications polymétriques composées de multiples déterminés de $C+2H+O$, de telle façon que le sucre de lait renferme 6 $(C+2H+O)$, le sucre de raisin 18 $(C+2H+O)$, le sucre de canne 24 $(C+2H+O)$, et l'amidon 36 $(C+2H+O)$.

M. *Persoz* (1) a fait observer que lorsqu'on fait bouillir l'amidon avec de l'acide acétique concentré, il ne se dissout ni ne s'altère ; mais que lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide acétique dilué, il se convertit en sucre de raisin. Le sucre de canne se convertit aussi en sucre de raisin par le même traitement.

Arrowroot. — M. *Oswald* (2) a trouvé que lorsque la fécule de *marantha arundanicea*, appelée dans le commerce arrowroot, est falsifiée avec de la fécule de pommes de terre, ce qui a lieu très fréquemment, on peut s'en assurer en faisant bouillir 10 grains de cette fécule avec 1 once d'eau, et en ajoutant pendant l'ébullition un peu d'acide chlorhydrique ;

(1) Comptes-Rendus.
(2) Archiv. der Pharm., XL.

Digitized by Google

quand il y a de la fécule de pomme de terre le mélange dégage une vapeur irritante, qui rappelle l'acide formique, mais qui ne se produit pas avec l'arrowroot pur.

SUCRE. — M. *Schutzenbach* (1) a publié sur la préparation du sucre raffiné, au moyen du sucre brut, des instructions détaillées qui modifient complétement les méthodes de raffinage ordinaires. Le but principal qu'il a cherché à atteindre est d'empêcher le sucre cristallisable de se convertir en sirop incristallisable; il paraît que sa méthode atteint parfaitement ce but et qu'elle est en usage actuellement dans plusieurs raffineries, où l'on en a reconnu l'avantage. Comme ce sujet est entièrement du ressort de la technologie, je dois renvoyer, pour les détails, au Mémoire de M. *Schutzenbach*.

M. *Baumann* (2) a montré que la coloration rouge que l'acide arsénique produit avec le sucre est due à la formation d'humine, et que l'acide arsénique dilué donne lieu à la même modification que les autres acides. Il a fait cette expérience en opérant sur l'inuline, que l'acide convertissait d'abord en sucre, puis en humine, en produisant une coloration rose, qui passe ensuite au rouge foncé, puis à la couleur brune ordinaire. Il a aussi examiné à cette occasion les réactions que produisent les différentes espèces de sucres avec quelques sels métalliques, mais il n'est arrivé à aucun résultat nouveau.

SUCRE ET HYDRATE POTASSIQUE. ACIDE MÉTACÉTONIQUE. — M. *Gottlieb* (3) a examiné, sous la direction de M. *Redtenbacher*, l'action de l'hydrate potassique fondu sur le sucre. Quand on fond 3 p. d'hydrate potassique cristallisé et qu'on ajoute 1 p. de sucre en agitant, il se dégage de l'hydrogène, la masse devient brune et répand une odeur de sucre brûlé, qui est bientôt remplacée par une odeur plus aromatique. Le dégagement de gaz, qui est très abondant en commençant, diminue peu à peu; la masse devient visqueuse et se boursoufle, puis elle se solidifie, après être devenue incolore ou seulement d'un jaune très pâle. On la dissout dans l'eau et on sursature la dissolution avec de l'acide sulfurique, qui dégage de l'acide carbonique et précipite du bi-oxalate potassique. Après avoir décanté la dissolution on la soumet à la distillation, et l'on obtient un produit acide qui contient de l'acide formique, de l'acide acétique et un nouvel acide qu'il a appelé *acide métacétonique*, parce qu'on peut aussi le préparer au moyen du métacétone, ainsi que nous le verrons plus loin. On fait bouillir le résidu avec un excès d'oxyde mercurique pour détruire l'acide formique; puis on décompose la dissolution par l'hydrogène

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIII.
(2) Archiv. der Pharm., XXXVII, 17 et 262.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 121.

Digitized by Google

sulfuré, pour précipiter le mercure ; on la sature ensuite avec de la soude, et on la fait évaporer jusqu'à la cristallisation. Il se forme des cristaux d'acétate sodique dans une eau-mère de métacétonate sodique dont on peut séparer, à peu de chose près, tout l'acétate sodique par la cristallisation, parce que le métacétonate cristallise extrêmement difficilement. Pour isoler ensuite l'acide métacétonique, on distille le sel sodique avec de l'acide sulfurique. L'acide libre ressemble tellement à l'acide acétique par ses propriétés physiques, que l'on ne peut guère les distinguer par l'odeur et la saveur.

On a déterminé la composition de cet acide par l'analyse du sel argentique. Ce sel s'obtient en mélangeant des dissolutions chaudes de sel sodique et de nitrate argentique, opération qui donne lieu à une petite quantité d'argent réduit ; on filtre le mélange chaud, qui dépose pendant le refroidissement le métacétonate argentique en grains pesants, blancs et brillants, qui sont formés de cristaux microscopiques entrelacés. L'eau-mère en fournit encore une petite quantité par l'évaporation. Ce sel est très peu sensible à la lumière, car il a à peine noirci après y avoir été exposé pendant plusieurs semaines. A 100° il commence à se décomposer et devient brun ; à une température plus élevée, il fond et brûle ensuite tranquillement.

D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	19,76	6	20,05
Hydrogène . . .	2,74	10	2,74
Oxygène. . . .	13,54	3	13,24
Oxyde argentique .	63,97	1	63,96

$= AgC^6H^{10}O^3$; la formule de l'acide hydraté est, par conséquent, $= \dot{H} + C^6H^{10}O^3$.

En précipitant un mélange chaud d'acétate et de métacétonate sodique par du nitrate argentique, on a obtenu, par le refroidissement, un sel argentique en cristaux dendritiques brillants, qui ne ressemblent ni à l'acétate ni au métacétonate argentique, et qui, d'après l'analyse par la combustion, sont formés de poids atomiques égaux de ces deux sels.

Il a aussi obtenu avec la soude un sel double à l'état cristallisé, mais il n'a réussi qu'une fois à le préparer.

Comme le métacétone peut aussi être produit par la potasse et le sucre (Rapport 1836, p. 323, éd. s.), M. *Gottlieb* a pensé que la formation de l'acide devait être due à l'oxydation aux dépens de l'eau, sous l'influence prédisposante de l'affinité de la potasse pour l'acide. En vue de cela il a préparé du métacétone, l'a mélangé avec du bichromate potassique et a distillé le mélange. Au commencement il se produit un grand développe-

Digitized by Google

ment de chaleur et un dégagement tumultueux d'acide carbonique, qui nécessite un vase spacieux pour que la masse ne déborde pas. Cette première réaction passée, la distillation continue tranquillement, et le produit de la distillation est un mélange d'acide métacétonique et d'acide acétique, qui donne lieu aux mêmes produits que ceux qu'on obtient par la distillation de la masse potassique. Ils ont du reste été analysés, chacun séparément, et avec une grande exactitude.

Le métacétone étant $C^6H^{10}O$, il est évident qu'en y ajoutant 2 at. d'oxygène on obtient l'acide métacétonique. Le métacétone est une modification isomérique de l'oxyde énylique (Rapport 1839, p. 557, éd. s.). Il serait donc peut-être plus convenable de remplacer le mot composé d'acide métacétonique par *acide énylique*, et il vaudrait la peine d'essayer si, au moyen de cet acide, de l'acide sulfurique et du zinc, on ne pourrait pas produire du sulfénylate zincique.

En soumettant l'acétone au même traitement, on n'a pas pu obtenir l'acide métacétonique.

Suc de la canne a sucre. — M. *Casaseca* (1) a examiné sur les lieux mêmes le suc de la canne à sucre qu'on cultive dans l'île de Cuba, aux environs de la Havane. Le suc exprimé renferme, sur 100 parties :

Sucre de canne.	20,94
Sel marin et gypse	0,14
Matières organiques qui ne sont pas du sucre.	0,12
Eau.	78,80

Le suc est clair, presque incolore, et n'a qu'une faible teinte jaunâtre. Ce résultat s'accorde assez bien avec l'analyse de M. *Péligot* (Rapport 1840, p. 311); la canne à sucre de Cuba ne fournit cependant que 45 à 57 p. 100 de jus, et contient 16,4 p. 100 de matière ligneuse; tandis que M. *Péligot* n'a trouvé que 10 p. 100 de matière ligneuse dans la canne à sucre d'Otaïti; mais M. *Péligot* considérait que la canne à sucre n'était composée que de jus et de matière ligneuse, erreur que M. *Casaseca* a rectifiée; car la masse exprimée renferme, outre le ligneux, beaucoup d'autres matières qui constituent ce qu'on appelle bagasse.

De la quantité de sucre contenue dans les betteraves. — M. *Hermann* (2) a fait une recherche comparative entre la quantité de sucre contenue dans la betterave blanche de Silésie et celle que contient la variété jaune et aplatie dont la plus grande partie croît en dehors de la terre. La première variété contenait :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 39.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXIII, 246.

Digitized by Google

Sur 6 onces de racine.	. . . . .	11,4 p. 100 de sucre.
— 13 — —	. . . . .	9,43
— 23 — —	. . . . .	9,55
— 45 — —	. . . . .	7,43

La seconde variété jaune et plate, au contraire, contenait :

Sur 16 onces de racine.	. . . . .	5,86 p. 100 de sucre.
— 45 — —	. . . . .	5,10

La dernière renferme, par conséquent, considérablement moins de sucre, mais constitue une excellente nourriture pour le bétail.

Essai pour déterminer la quantité de sucre contenue dans une liqueur. — M. *Barreswil* (1) a trouvé, pour déterminer la quantité de sucre contenue dans une dissolution, une méthode que le Conseil d'administration a approuvée, après l'avoir fait examiner, et qu'il a récompensée par un prix de 1000 fr. et une médaille d'argent. Voici en quoi elle consiste :

On dissout du tartrate cuivrique dans de la potasse caustique, et l'on détermine exactement combien cette dissolution contient d'oxyde cuivrique dans un volume donné. Cette dissolution est la liqueur d'essai, et peut se conserver sans altération dans un flacon bouché. Quand on a une dissolution de sucre qui contient du sucre de canne, du sucre de fruit ou du sucre de raisin, on a deux essais à faire. On verse un volume donné de la liqueur d'essai dans un vase de verre ou de porcelaine, l'on ajoute encore de la potasse caustique pour accélérer l'opération, et l'on porte à l'ébullition. Cela posé, on mesure dans une burette graduée une certaine quantité de la dissolution sucrée à examiner, dont on prend une proportion plus considérable qu'il n'est nécessaire pour réduire tout l'oxyde cuivrique à l'état d'oxyde cuivreux. On verse ensuite peu à peu cette mesure dans la liqueur d'essai bouillante, en ayant soin de saisir exactement le moment où il ne se forme plus de précipité, c'est-à-dire lorsqu'une goutte qui tombe ne produit plus de nuage jaune. D'après ce qui reste dans la burette on sait la quantité de dissolution sucrée qu'on a employée, et l'on calcule la quantité de sucre d'après la quantité d'oxyde cuivreux qui a été réduit, et d'après un tarif, qui du reste n'a pas été communiqué dans le journal que nous avons cité. Dans cette opération c'est le sucre de fruit et le sucre de raisin qui ont précipité l'oxyde cuivreux; mais le sucre de canne ne produit pas de précipité avant d'avoir été converti en sucre de fruit. Pour opérer cette transformation, l'on fait bouillir une autre mesure de la dissolution sucrée avec de l'acide sulfurique, puis on sature par la

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 301.

Digitized by Google

potasse, et l'on procède comme avec la dissolution primitive; le précipité qui se forme maintenant est produit par le sucre de fruit primitif et par celui qui a été nouvellement formé, et l'on arrive à connaître la quantité produite par ce dernier, en retranchant de la quantité totale celle qu'on avait obtenue à la première opération.

Cette méthode n'est pas applicable quand la dissolution contient de la dextrine, de l'amidon, ou d'autres matières qui réduisent l'oxyde cuivrique.

Sucre de manne et acide sulfomannitique. — Deux Mémoires différents ont été publiés sur le sucre de manne et sur un acide sulfurique copulé, obtenu au moyen de ce sucre.

M. *Favre* (1) a analysé le sucre de manne et a trouvé que sa composition coïncide avec la formule qui a été admise d'après les analyses plus anciennes. Cette formule est $C^6H^{14}O^6$.

Pour en déterminer le poids atomique, il a chauffé presqu'à l'ébullition une dissolution d'acétate plombique ammoniacalisée, l'a mélangée avec une dissolution concentrée de sucre de manne, en ayant soin que le sel plombique restât en excès, et a abandonné le mélange, dans lequel il ne s'était point formé de précipité, dans un flacon bouché. Pendant le refroidissement il s'est déposé une combinaison de sucre de manne et d'oxyde plombique, sous forme d'écailles nacrées qui ont été recueillies sur un filtre, dans une atmosphère privée d'acide carbonique, puis exprimées dans le filtre sans avoir été lavées, parce qu'elles se décomposent par le lavage, et séchées avec le filtre dans le vide sur de la chaux caustique. Pour les sécher complétement, on les a ensuite retirées du filtre et on les a exposées sur de l'acide sulfurique à une température qu'on a élevée graduellement jusqu'à 130°; dans cette dernière opération elles ont visiblement perdu de l'eau et sont devenues jaunes.

La quantité d'oxyde plombique qu'on a obtenue dans cinq expériences varie entre 75,0 et 75,46 p. 100. L'analyse par combustion a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	12,19	12,12	6	12,16
Hydrogène.	1,70	1,67	10	1,69
Oxygène.	10,79	10,82	4	10,81
Oxyde plombique. . .	75,32	75,39	2	75,34

Ces résultats s'accordent parfaitement avec la formule $2\dot{P}b + C^6H^{10}O^4$; par conséquent la formule du sucre de manne cristallisé est $2\dot{H} + C^6H^{10}O^4$.

Quand on lave la combinaison plombique avec de l'eau froide, elle se

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 71.

Digitized by Google

décompose lentement. L'eau entraîne du sucre de manne avec moins d'oxyde plombique, et il reste sur le filtre une combinaison qui renferme une plus grande proportion d'oxyde plombique. Mais si on la traite par l'eau bouillante et qu'on filtre la liqueur pendant qu'elle est chaude, elle dépose, par le refroidissement, la combinaison précédente, et elle retient en dissolution une combinaison de sucre de manne avec moins d'oxyde plombique. Le précipité cristallin contenait 67,9 p. 100 d'oxyde plombique, résultat qui s'approche de $3\dot{P}b + 2\,(C^6H^{10}O^4)$, qui en suppose 69,5 p. 100 ; on ne peut cependant guère l'envisager comme une combinaison déterminée, mais plutôt comme un mélange de $\dot{P}bC^6H^{10}O^4$ avec $\dot{P}b^2C^6H^{10}O^4$. Quand l'eau bouillante n'en extrait plus rien, le résidu est une combinaison formée de $3\dot{P}b + C^6H^{10}O^4$ qui a fourni à l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	8,88	8,76	6	8,83
Hydrogène.	1,29	1,19	10	1,22
Oxygène.	7,95	7,70	4	7,84
Oxyde plombique. . .	81,88	82,45	3	82,11

Toutes ces combinaisons reproduisent le sucre de manne inaltéré, quand on les décompose par l'hydrogène sulfuré.

Le sucre de manne se combine aussi avec d'autres bases ; mais, comme ces combinaisons sont incristallisables, elles n'ont pas pu servir pour les recherches analytiques. Il ne se décompose pas par l'ébullition avec la potasse caustique ; mais quand on le soumet à la distillation sèche avec de la potasse ou de la chaux, il produit du métacétone, comme le sucre, toutefois sans mélange d'acétone. Effectivement, d'après les expériences de M. *Favre*, il possède une composition qui montre que pour produire ce corps il suffit de lui enlever l'eau et 3 at. d'oxygène. Si l'opinion de M. *Favre* est exacte, il faut aussi qu'il donne lieu à de l'acide métacétonique, par la distillation avec l'acide sulfurique et le bichromate potassique, car il a le même radical. Le sucre de manne fond à 166° sans perdre de son poids, et se fige en masse cristalline à 162°. Il réduit rapidement l'oxyde argentique.

Le sucre de manne se combine avec l'acide sulfurique et donne lieu à un acide copulé, en produisant de la chaleur et sans se colorer. Dès qu'il est dissous on ajoute de l'eau, on sature la dissolution avec de la craie, on filtre, et on mélange avec de l'acétate barytique pour enlever l'acide sulfurique contenu dans le gypse dissous.

La dissolution ayant été filtrée, on la précipite par de l'acétate plombique tribasique, et on lave le précipité avec de l'eau bouillante, tant que celle-ci entraîne des traces d'acétate plombique.

Après cette opération le nouveau sel basique est blanc et insoluble dans

Digitized by Google

l'eau ; mais il se dissout très facilement dans les acides étendus, sans dégager de l'acide carbonique et sans laisser un résidu de sulfate plombique, qui se forme toutefois quand on fait bouillir la dissolution. Ce sel ne renferme pas trace d'acide acétique, d'après les expériences de M. *Favre*.

L'analyse centésimale a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	5,98	6,09	6	6,01
Hydrogène.	0,85	0,79	10	0,83
Oxygène.	1,30	1,36	4	1,97
Acide sulfurique. . .	13,30	12,91	2	18,37
Oxyde plombique. . .	88,17	87,85	4	87,82

$=2\dot{P}b^2\dddot{S} + C^6H^{10}O^4$.

Quand on décompose ce sel par l'hydrogène sulfuré, on obtient l'acide dans la dissolution, qu'on peut concentrer dans un exsiccateur ; mais, quand on la fait bouillir, elle met de l'acide sulfurique en liberté. L'acide concentré ne précipite pas les sels barytiques ni calciques, mais l'acide qui a été bouilli les précipite.

La continuation de ces recherches sur cet acide a été annoncée.

MM. *Knop* et *Schnedermann* (1) ont fait simultanément des expériences du même genre. Ils ont aussi analysé le sucre de manne et sont arrivées à des résultats qui confirment la formule établie depuis longtemps.

Ils ont préparé l'acide sulfomannitique de la même manière que M. *Favre*, ont saturé la dissolution tantôt avec du carbonate barytique, tantôt avec du carbonate plombique, et ont produit des sels neutres avec la potasse, la soude, la baryte et l'oxyde plombique, qu'ils ont analysés par la combustion, et dont ils ont déterminé la quantité de la base. Toutes ces analyses, dont je n'en citerai qu'une comme exemple, ont conduit à la formule $2\dot{R}\dddot{S}^2 + C^6H^{14}O^6$, ou bien $2\dot{R}\dddot{S} + C^6H^{14}O^6\dddot{S}^2$.

Voici les résultats numériques de l'analyse du sel potassique :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	14,13	8	13,44
Hydrogène. . . .	2.40	14	1,95
Oxygène.	40,64	18	40,24
Soufre	17,45	4	17,99
Potasse.	25,38	2	26,30

Il y a, sans contredit, de petits écarts entre le résultat du calcul et ce-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 132.

Digitized by Google

lui de l'analyse, et il en est de même dans les autres analyses, mais il est évident que leurs résultats ne s'accordent en aucune façon avec ceux de M. *Favre*. Comme on n'est pas en droit de soupçonner qu'il y ait eu une erreur commise d'une part ou de l'autre, il faut en chercher la cause dans une circonstance qui a échappé des deux côtés. Lorsque dans ces analyses on compare le carbone obtenu, avec la quantité d'acide sulfurique, on trouve dans le sel de M. *Favre* que 100 p. de carbone correspondent à 222,5 p. d'acide sulfurique, tandis que dans celui de MM. *Knop* et *Schnedermann*, la même quantité de carbone correspond à 423,33 p. d'acide sulfurique, ce qui n'est pas tout-à-fait le double. Il s'agit maintenant de savoir si le sucre de manne ne produit pas avec l'acide sulfurique deux acides, dont l'un contient deux fois plus d'acide sulfurique que l'autre. M. *Favre*, d'après la méthode qu'il a suivie pour préparer le sel basique, n'aurait obtenu que l'un d'eux, tandis que MM. *Knop* et *Schnedermann* auraient obtenu un mélange de tous les deux, mais avec excès de celui qui renferme le plus d'acide sulfurique, qui a peut-être occasionné en outre les différences entre le calcul et l'analyse.

Les chimistes allemands, en se fondant sur leurs expériences, ont cru devoir exprimer la composition du sucre de manne par $C^8H^{18}O^8$, ou peut-être par $\dot{H}+C^8H^{16}O^7$; mais les analyses du sucre de manne qu'ils ont faites ont donné 1/3 p. 100 d'hydrogène de plus que cette formule n'en exige, tandis que la quantité d'hydrogène qu'elles ont fournie s'accorde exactement avec l'ancienne formule.

Le *sulfomannitate potassique* s'obtient en décomposant exactement la dissolution du sel plombique par du sulfate ou du carbonate potassique; il se réduit, par la dessiccation, en une masse gommeuse fendillée. Le *sel sodique* se comporte de la même manière. Le *sel ammonique* se décompose facilement par la dessiccation, mais ressemble, du reste, aux précédents.

Le *sel barytique* peut être obtenu en cristaux grenus par une évaporation bien ménagée; mais il se forme facilement du sulfate barytique. Il vaut mieux mélanger une dissolution chaude avec de l'alcool chaud, jusqu'à ce que la précipitation commence : alors le sel se dépose en grains cristallins par le refroidissement; il devient brun à la chaleur du bain-marie. Le *sel plombique* ne cristallise pas, mais se réduit en masse gommeuse et se décompose encore plus facilement que le sel barytique. L'alcool le précipite sous forme de gouttes oléagineuses, qui se réduisent, par l'évaporation dans le vide, en une masse jaunâtre, transparente et déliquescente à l'air. Les *sels cuivriques* et *argentiques* sont également solubles et se décomposent encore plus facilement.

Il est à souhaiter qu'on fasse de nouvelles recherches sur cet acide.

SUCRE DE MANNE DANS DIFFÉRENTES PLANTES. — MM. *Knop* et *Schne-*

Digitized by Google

dermann (1) ont en outre trouvé du sucre de manne en quantité considérable dans l'*agaricus pipperatus*. M. *Stenhouse* (2) en a trouvé dans la *laminaria saccharina* 12,15 p. 100, d'où l'on peut le retirer avec avantage ; dans la *laminaria digitata*, *halydris siliquosa*, 5 à 6 p. 100 ; *rhodomenia palmata*, 2 p. 100; *fucus vesiculosus*, 1 à 2 p. 100 ; *alaria esculenta*, *fucus serratus* et *fucus nodosus*.

M. *Riegel* (3) a trouvé du sucre de manne dans le *cantharellus esculentus* et dans la *clavellaria coralloides*.

Le chiendent ne contient pas de sucre de manne. — M. *Stenhouse* (4) a fait observer, en revanche, que la matière cristallisable que M. *Pfaff* a retirée, au moyen de l'alcool bouillant, de l'extrait aqueux de la racine de *triticum repens* (chiendent), n'est pas du sucre de manne, mais un sel potassique acide qui, selon lui, est du bi-oxalate potassique.

Gomme et mucilage végétal. — M. *Schmidt* (5) a fait un travail très instructif sur la gomme et sur le mucilage végétal. Il a analysé ces matières extraites de la gomme adragante, de la gomme de cerisier, du salep, de *sem. pyri cydoniæ*, de *sem. psyllii*, de *sem. lini*, de l'*altæa*, des *salvia*, de *rad. symphyti* et de *spherococcus crispus*. Toute la gomme ou le mucilage soluble dans l'eau qu'il a retiré de ces plantes avait la composition de l'amidon ou de la gomme arabique = $C^{12}H^{20}O^{10}$, et ce qui ne se dissolvait pas dans l'eau, mais qui y gonflait (bassorine) avait la composition de l'amidon ou de la gomme arabique séchés à 180°, savoir, $C^{12}H^{18}O^{9}$. Les premiers ainsi que les seconds se laissent convertir en dextrine et en sucre par l'ébullition avec l'acide sulfurique étendu.

J'estime qu'il est superflu de retracer ici autre chose que les résultats principaux, et je renvoie au Mémoire pour les analyses de chaque espèce de gomme particulière. On trouve aussi dans ce Mémoire quelques développements sur des opinions de physiologie végétale qui sortent des limites de ce Rapport.

Acide métapectique. — M. *Fromberg* (6) a fait quelques expériences sur l'acide métapectique de M. *Frémy* (Rapport 1841, p. 120), qui se forme par l'ébullition prolongée de la pectine avec un alcali ou un acide. Il a confirmé l'assertion de M. *Frémy* à l'égard de l'insolubilité de la pectine dans l'eau, qui disparaît lorsqu'on la fait bouillir avec un alcali, de sorte qu'après cette opération on ne peut plus la précipiter par l'acide acétique. Après avoir fait bouillir la pectine pendant une 1/2 heure avec

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 243.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 349.
(3) Journ. der Pharm., V, 287.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 29.
(5) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 354.
(6) Scheikundige Onderzœkingen, II, 215.

Digitized by Google

du carbonate sodique et avoir sursaturé la liqueur avec de l'acide acétique, il l'a traitée par l'acétate plombique, qui a donné un précipité qu'il a lavé, séché et analysé, et qui contenait 41,39 p. 100 d'oxyde plombique et 58,61 d'acide pectique ; ce dernier était composé lui-même de $= C^{12} H^{16} O^{10}$ (comp. Rapport 1844, p. 209). Le rapport qui existe entre l'oxygène de l'oxyde plombique et l'oxygène de l'acide est : : 1 : 10, de sorte qu'on peut exprimer la composition du sel par $\dot{P}b\, C^{12} H^{16} O^{10}$. Il a fait bouillir ensuite de la pectine pendant 7 heures avec du carbonate sodique en excès, et en traitant la dissolution de la même matière, il a obtenu un précipité qui contenait 46,13 p. 100 d'oxyde plombique et 53,87 p. 100 d'acide, et dans lequel l'oxygène de l'oxyde était à l'oxygène de l'acide : : 1 : 8. Il n'a, du reste, pas pu réussir à produire une combinaison plus riche en oxyde plombique que celle-là, ni à confirmer les données de M. *Frémy* sur l'acide métapectique.

Pectine et ses modifications. — M. *Chodnow* (1) a fait des recherches, dans le laboratoire de M. *Liebig*, sur la pectine, l'acide pectique et l'acide métapectique, en vue d'obtenir des données plus exactes sur la composition et la capacité de saturation de ces corps. Il est arrivé à des résultats très remarquables.

Il s'est procuré la pectine, soit au moyen de poires ou de pommes, soit au moyen de navets. En précipitant la pectine du jus de poires par l'alcool, lavant le précipité avec de l'alcool faible et l'exprimant, il a obtenu de la pectine rosée (les précipités plombiques que M. *Fromberg* a analysés étaient de la même couleur), qui contenait 8,5 p. 100 de cendres, et qui par l'analyse, après avoir retranché le poids des cendres, a conduit aux mêmes nombres que M. *Fromberg* a trouvés. Mais ce résultat ne pouvait pas exprimer la véritable composition de la pectine, car ces cendres indiquaient la présence de sels étrangers.

Il a suivi alors une autre méthode de préparation, qui consistait à redissoudre dans l'eau la pectine précipitée par l'alcool, à mélanger la dissolution avec de l'acide chlorhydrique, pour décomposer les sels, puis à précipiter de nouveau et laver avec l'accool, à exprimer le précipité et à le sécher. De cette manière, il a obtenu une masse dure qui ne se laissait réduire en poudre que difficilement, qui était soluble dans l'eau, et qui après la combustion a laissé 1,59 p. 100 de cendres, qui ne contenaient point d'acide carbonique et étaient formées principalement de phosphate ferrique. Cette pectine, séchée à 120°, a donné à l'analyse (C = 75,84) :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 355.

Digitized by Google

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	43,70	43,79	28	44,09
Hydrogène.	5,63	5,41	42	5,51
Oxygène.	50,67	50,80	24	50,40

Les précipités auxquels cette pectine a donné lieu avec l'acétate plombique et l'acétate cuivrique, n'avaient pas une composition constante. La combinaison plombique a fourni une fois 23,0, et à une autre analyse 30,45 p. 100 d'oxyde plombique. En traitant la pectine par la potasse et le sulfate cuivrique, l'oxyde cuivrique était ramené à l'état d'oxyde cuivreux.

Acide pectique. — Pour préparer l'acide pectique il râpe des raves, en forme une bouillie qu'il exprime, qu'il lave bien avec de l'eau, qu'il exprime derechef, qu'il fait bouillir une demi-heure avec une dissolution très étendue d'hydrate potassique, et qu'il filtre à travers une toile. Il précipite ensuite l'acide pectique de la liqueur trouble au moyen de l'acide chlorhydrique, lave le précipité avec de l'eau acidulée d'abord, puis avec de l'eau pure, et enfin avec de l'alcool; le dissout ensuite dans l'ammoniaque caustique, après l'avoir exprimé, et filtre la dissolution. La liqueur qui traverse le filtre est maintenant claire et incolore: on la précipite par l'acide chlorhydrique et on lave, comme plus haut, avec de l'eau acidulée, de l'eau pure, et finalement avec de l'alcool. Quand, par le lavage à l'eau, on a entraîné l'acide minéral, l'acide pectique se gonfle et se réduit en une gelée qui est difficile à laver; le but d'achever le lavage à l'alcool est d'empêcher la gélatinisation de l'acide pectique, qui se réduit, au contraire, en une masse fibreuse et ligneuse qu'on peut facilement exprimer, sécher et pulvériser. A cet état, il est incolore; mais, lorsqu'on le maintient pendant longtemps à 120°, il devient jaunâtre. Il brûle sans se tuméfier, et laisse moins de 1 p. 100 de cendres, formées principalement de phosphate ferrique. Il est peu ou point soluble dans l'eau bouillante; mais il se dissout très facilement dans les alcalis étendus, et produit des dissolutions incolores qui donnent des précipités en forme de gelée avec tous les sels métalliques, sauf avec le chlorure mercurique. On a analysé de l'acide pectique provenant de plusieurs préparations différentes, et on l'a trouvé composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	42,25	42,39	14	42,42
Hydrogène.	5,29	5,13	20	5.05
Oxygène.	52,46	52,48	13	52,53

M. *Chodnew* suppose le poids atomique deux fois plus élevé que celui qui est indiqué ici, d'où il résulte que l'acide, conformément à l'école de Giessen, est bibasique.

Digitized by Google

Les *pectates* peuvent s'obtenir de plusieurs manières différentes. M. *Chodnew* a trouvé que la meilleure manière consiste à précipiter la dissolution de l'acide dans un alcali par le chlorure barytique. On obtient ainsi une gelée qu'on exprime dans la liqueur avec la main, qu'on délaie ensuite dans de l'eau pure et qu'on exprime ensuite de la même manière plusieurs fois, après l'avoir délayée chaque fois dans de l'eau.

Le sel perd ainsi la consistance de gelée, devient fibreux et ligneux, et moins volumineux, comme l'acide, et se laisse ensuite très bien laver sur le filtre.

M. *Chodnew* prescrit le même traitement pour tous les précipités de pectates. Après avoir été desséchés, ils se laissent pulvériser sans difficulté. On décompose le sel barytique par un excès de carbonate ammonique pour séparer la baryte, l'on abandonne ensuite la dissolution à l'évaporation spontanée, pour chasser l'excès de carbonate ammonique, puis on emploie la dissolution du sel ammonique pour préparer les autres sels. On peut aussi employer dans ce but les sels potassique et sodique, qu'on prépare en dissolvant l'acide jusqu'à saturation dans l'hydrate alcalin, filtrant, précipitant le sel par l'alcool, et le lavant dans ce véhicule. Ces sels deviennent d'un brun jaune entre 150 et 160°.

Le *sel potassique*, séché à 120°, est ligneux, fibreux, et ne se laisse réduire en poudre que très difficilement. Quand on le brûle, il se tuméfie, ainsi que le sel sodique ; mais les autres sels ne se tuméfient pas. Il se dissout dans l'eau, et donne une dissolution parfaitement neutre.

Le *sel sodique* se comporte de la même manière.

Il en est de même du *sel ammonique*, qui, en outre, devient acide et brun-rouge par la dessiccation à 100°, et qui fournit ensuite avec l'eau une dissolution de la même couleur.

Le *sel barytique* est un précipité gélatineux. L'analyse du sel séché à 100° a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	30,58	14	30,50
Hydrogène . . .	3,64	20	3,69
Oxygène.	37,90	13	38,13
Baryte	27,88	1	27,68

$= Ba + C^{14}H^{20}O^{13}$.

Le *sel calcique* se comporte comme le précédent, et a donné, par l'analyse, un résultat satisfaisant.

Le *sel plombique*, précipité à froid, est neutre et gélatineux. Quand on le précipite au moyen de dissolutions bouillantes, on obtient un sel basique qui a le même aspect et qui présente la même composition que le second de M. *Fromberg*.

Digitized by Google

Il contient 46,13 à 46,32 p. 100 d'oxyde plombique, et a donné à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	23,06	28	23,38
Hydrogène . . .	2,55	38	2,63
Oxygène.	28,07	25	27,72
Oxyde plombique .	46,32	3	46,37

$= 2\,(\dot{P}bC^{14}H^{18}O^{12}) + \dot{P}b\dot{H}$. L'analyse a donné 1 équivalent d'hydrogène et 1 at. d'oxygène de plus que cette formule ne l'exige ; mais on a compensé cet excès en admettant 1 at. d'eau dans la formule. M. *Chodnew* trouve lui-même que cette supposition n'est pas correcte ; mais il n'a pas soumis ce sel à une nouvelle analyse, pour essayer de corriger cette erreur.

Le *sel argentique* doit être précipité par du nitrate argentique parfaitement neutre. Le plus petit excès d'acide nitrique occasionne de l'acide pectique libre mélangé avec le sel. Il ressemble, du reste, aux précédents, et a donné, par la combustion avec l'oxyde cuivrique :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	26,45	14	26,73
Hydrogène . . .	3,10	20	3,18
Oxygène.	33,75	13	33,13
Oxyde argentique .	36,70	1	36,96

$= \dot{A}g + C^{14}H^{20}O^{13}$.

Acide pecteux. — M. *Chodnew* a obtenu une autre modification de la pectine en faisant bouillir, avec de l'acide chlorhydrique très étendu, des râpures de raves, après les avoir exprimées, bien lavées et derechef exprimées ; filtrant, précipitant la liqueur opaline par l'alcool, et lavant le précipité avec de l'alcool, puis avec de l'éther, et le faisant sécher. L'ébullition avec l'acide chlorhydrique n'a d'autre but que d'extraire la chaux avec laquelle l'acide est combiné, et qui le rend insoluble. Lorsqu'on délaie avec de l'acide chlorhydrique moins dilué les râpures de raves exprimées et lavées, qu'on les laisse digérer à froid pendant quelques heures, qu'on les exprime de nouveau et qu'on reprend la masse par de l'eau bouillante pure, la nouvelle modification se dissout dans l'eau et peut en être précipitée par de l'alcool. Après la dessiccation à 120° elle présente une masse incolore ligneuse et fibreuse qu'on ne peut pas pulvériser, mais qui se dissout dans l'eau pure et dans de l'eau alcaline. Il a donné à ce corps le nom d'*acide pecteux*.

La dissolution aqueuse a une faible réaction acide : mais quand on la sature par la potasse ou par l'eau de chaux, elle donne lieu à une gelée.

Digitized by Google

Avec le nitrate argentique elle ne produit pas de précipité, mais elle prend une couleur rouge-brun foncé sans se troubler.

L'analyse de cet acide a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	43,02	42,92	23	43,18
Hydrogène.	5,72	5,59	42	5,39
Oxygène.	51,26	51,49	25	51,22

La composition des sels s'exprime, ainsi que nous le verrons plus bas, par $\dot{R} + C^{28}H^{40}O^{21}$, d'où il résulte que la formule de l'acide doit être $\dot{H} + C^{28}H^{40}O^{24}$.

Pour obtenir le *sel argentique*, on mélange une dissolution aqueuse d'acide pecteux avec du nitrate argentique neutre, qu'on ajoute en excès, et l'on précipite par l'alcool. Le sel se sépare sous forme d'une gelée qui, après les lavages à l'alcool, est incolore, et devient rougeâtre par la dessiccation à 100°.

Ce sel est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	33,62	28	34,86
Hydrogène.	4,12	40	4,03
Oxygène	39,00	24	38,57
Oxyde argentique.	23,26	1	23,40

Le *sel plombique* est un précipité gélatineux qui se forme quand on verse de l'acétate plombique dans une dissolution aqueuse d'acide pectique.

Il est composé de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	33,79	34,25	28	34,17
Hydrogène.	4,13	4,32	40	4.07
Oxygène.	39,98	39,28	24	39,07
Oxyde plombique. . .	22.10	22.15	1	22,69

L'acide pecteux diffère, par sa composition, de l'acide pectique, en ce que 2 at. d'acide pectique renferment 2 at. d'oxygène de plus que lui, ou bien, comme il est très probable que ces combinaisons renferment 2 at. d'acide pecteux, en ce que 2 at. d'acide pecteux, $2C^{14}H^{20}O^{12}$, contiennent 1 at. d'oxygène de moins que l'acide pectique, c'est cette circonstance qui l'a fait appeler ainsi.

Il diffère de la pectine par 1 équivalent d'hydrogène qu'il contient de moins qu'elle ; mais il pourrait bien se faire que l'analyse de la pectine ne fût pas parfaitement exacte et qu'ils possédassent l'un et l'autre la même composition, mais que l'acide pectique, en vertu du traitement par l'acide chlorydrique, entrât en combinaison chimique avec un atome d'eau.

Digitized by Google

M. *Chodnew* considère cette coïncidence dans la composition comme n'étant pas invraisemblable, mais il conserve cependant le nom d'acide pecteux ; ce qui est d'autant plus exact que, bien qu'isomères, ils ne sont pas identiques, puisque la pectine indifférente ne forme pas de combinaison chimique avec l'eau.

Acide hyperpectique. — M. *Chodnew* croit que l'acide pectique ne se trouve pas à cet état dans les plantes, mais qu'il est produit par l'action de la potasse ; car lorsqu'on fait bouillir avec de l'ammoniaque les râpures de raves exprimées, on obtient une dissolution qui ne gélatinise ni par les acides ni par l'alcool, parce que l'ammoniaque ne décompose pas les sels calciques. En revanche, lorsqu'après avoir fait bouillir les râpures avec de l'acide chlorhydrique étendu, pour en extraire l'acide pecteux et avoir exprimé et lavé le résidu, on fait bouillir ce dernier avec de la potasse caustique, on obtient en dissolution dans l'alcali un autre acide gélatineux, qu'on a précipité par l'acide chlorhydrique, lavé avec de l'alcool et de l'éther, séché à 120° et analysé.

Il a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	41,52	41,39	28	41,68
Hydrogène.	4,75	4,92	38	4,71
Oxygène.	53,73	53,69	27	53,61

Il renferme par conséquent 1 équivalent d'hydrogène de moins et 1 at. d'oxygène de plus que 2 at. d'acide pectique. M. *Chodnew* l'a appelé *acide hyperpectique.*

On peut donc supposer que l'acide pectique résulte de la réunion de

1 at. d'acide pecteux hydraté	= 28C + 42H + 25O
avec 1 at. d'acide hyperpectique	= 28C + 38H + 27O
4 at. d'acide pectique	= 56C + 80H + 52O

Il est grand dommage que ce nouveau corps n'ait pas été étudié d'une manière aussi approfondie que les précédents. On n'a analysé aucun de ses sels avec des bases, et l'on n'a aucune idée de sa capacité de saturation.

Pour prouver l'exactitude de son opinion sur la formation de l'acide pectique, il a fait observer que, lorsqu'on expose l'acide pecteux avec de la potasse caustique à une douce chaleur, il se convertit en acide pectique ; ce dont il s'est assuré par l'analyse du corps gélatineux qu'il a précipité de cette dissolution par un acide, et qui a conduit exactement à la composition de l'acide pectique. Mais si l'on retranche de

Digitized by Google

2 at. d'acide pectique	= 28C + 40H + 26O
1 at. d'acide pecteux	= 28C + 40H + 24O
il reste	2O

et il n'a pas montré par l'expérience d'où proviennent ces 2 at. d'oxygène.

Ils ne peuvent pas être attribués à une simple permutation, comme on a pu le faire à l'égard de la formation de l'acide pectique, au moyen de la pectine et de l'acide hyperpectique. Les expériences auraient dû prouver que cet oxygène est dû à une absorption rapide aux dépens de l'air, mais on ne s'en est assuré d'aucune manière. D'un autre côté, si une absorption de ce genre a réellement lieu, l'expérience ne prouve rien relativement à la formation de l'acide pectique au moyen de la pectine et de l'acide hyperpectique. En un mot, la dernière partie de ces recherches requiert de nouvelles investigations qui éclairciront ces réactions.

Il a trouvé, en outre, que les fruits acides avant la maturité, tels que les groseilles à maquereau, ne contiennent pas de pectine, mais de l'acide pecteux.

Le résidu que laissent les poires, les pommes et les raves après le traitement par l'acide chorhydrique, la potasse caustique, l'alcool et l'éther, est de la cellulose insoluble dans ces liquides, et qui a une composition analogue à la pectine. On l'a séché à 115° et analysé :

	Trouvé. Raves.	Trouvé. Pommes.	At.	Calculé.
Carbone.	45,97	45,94	28	45,90
Hydrogène.	6,13	6,25	44	6,01
Oxygène.	47,90	47,83	22	48,09

Il ne contient que très peu de cendres, 0,15 p. 100, dont on a tenu compte.

Ces recherches analytiques doivent encore être soumises à un nouvel examen, car la composition de ce résidu se rapproche tellement de celle de la matière cellulaire qui entoure les globules d'amidon, qu'on est disposé à croire qu'il n'a pas été entièrement privé des matières incrustantes.

Pour faciliter la comparaison de ces corps, M. *Chodnew* les a réunis dans le tableau suivant :

Cellulose analogue à la pectine. .	= 28C + 44H + 22O
Pectine.	= 28C + 42H + 24O
Acide pecteux (hydraté)	= 28C + 42H + 25O
Acide pectique	= 28C + 40H + 26O
Acide hyperpectique.	= 28C + 38H + 27O

Digitized by Google

M. *Chodnew* n'a pas mieux réussi que M. *Fromberg* à obtenir l'acide métapectique de M. *Frémy*, au moins comme corps isomérique avec la pectine. M. *Frémy* avait trouvé qu'il se forme par l'ébullition avec les acides étendus ou avec les alcalis caustiques. Avec les acides, M. *Chodnew* a obtenu du sucre, de l'acide formique et de l'acide humique; et avec la potasse caustique, il a trouvé qu'après une ébullition prolongée, l'acide acétique ne produisait le plus souvent point de précipité, et que les acides minéraux produisaient un précipité floconneux blanc, tandis que la dissolution potassique contenait en dissolution un autre acide d'une espèce différente, qu'il n'a pas encore eu le temps d'étudier d'une manière spéciale, mais qu'il croit être de l'acide malique; de sorte que l'acide métapectique devra probablement être rayé du nombre des acides organiques.

Gélatine végétale. — M. *Mulder* (1) a analysé la gélatine végétale dont j'ai mentionné, dans les Rapports précédents, les analyses de M. *Scheerer* et de M. *Jones*. Il a pétri de la farine de froment avec de l'eau, et a traité la masse, privée par cette opération de l'albumine soluble, de l'amidon, de la gomme et du sucre, par l'alcool, qui dissolvait la gélatine végétale. La dissolution alcoolique ayant été filtrée, on la mélangeait avec de l'eau pour précipiter la gélatine végétale, qu'on purifiait ensuite en la dissolvant à deux reprises dans l'alcool, et en la précipitant chaque fois par l'eau. Après avoir été séchée à 100°, elle était à un état de pureté assez parfait et dépourvue de matières inorganiques, de sorte que la cendre qu'elle laissait après la combustion ne montait pas à 1/2 millième de son poids.

Il a décomposé cette gélatine végétale par l'acide nitrique, et a précipité l'acide sulfurique nouvellement formé par du chlorure barytique, qui a fourni une quantité de sulfate barytique correspondant, dans une expérience, à 0,57 p. 100 de soufre, et dans une autre, à 0,62 p. 100 de soufre.

Après la filtration et la séparation de l'excès de baryte par l'acide sulfurique, il a dissous dans la liqueur un morceau pesé de fil de fer, puis il a précipité l'oxyde ferrique par l'ammoniaque et l'a calciné. Le poids de l'oxyde ferrique correspondait exactement au poids de fer employé; d'où il résultait que la dissolution ne contenait point d'acide phosphorique, et que la gélatine végétale ne renfermait point de phosphore.

La gélatine végétale a été analysée par la combustion, et a fourni C = 76,43 :

(1) Scheik. Onderzœk, II, 154.

Digitized by Google

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	54,93	54,75	200	54,89
Hydrogène	7,11	6,99	310	6,94
Nitrogène.	15,71	15,71	50	15,90
Oxygène	21,68	21,93	60	21,55
Soufre.	0,57	0,62	1	0,72

Ces nombres sont compris exactement entre les résultats des analyses de MM. *Scheerer* et *Jones*, et prouvent que la gélatine végétale est formée de 5 at. de protéine combinés avec 1 at. de soufre. Voici les combinaisons de protéine avec le soufre et le phosphore que nous connaissons :

Cristallin (de l'œil).	15 protéine	+	S
Caséine	10 —	+	S
Gélatine végétale.	10 —	+	2S
Fibrine	10 —	+	S + P
Albumine (œuf de poule). . .	10 —	+	S + P
Albumine (sérum).	10 —	+	2S + P

Albumine végétale. — M. *Liebig* (1) a déduit par le calcul que l'albumine dans les plantes peut être engendrée par

4 at. de sucre	= 48C + 96H + 48O
et 6 équiv. d'ammoniaque	= 36H + 12N
	= 48C + 132H + 48O + 12N
dont il se sépare 4 at. d'oxygène et 30 at. d'eau	= 60H + 3O
reste 1 at. de protéine	= 48C + 72H + 14O + 12N

On peut faire différentes objections à ce calcul. M. *Mulder* a montré que la protéine renferme bien les mêmes éléments, et que la quantité de ces éléments correspond à peu près en centièmes à cette formule, mais que le nombre des atomes est différent de celui que suppose la formule de M. *Liebig* ; le nombre des atomes élémentaires, ainsi que nous l'avons vu dans la formule mentionnée ci-dessus, est 40C + 62H + 10N + 12O. M. *Mulder* a *démontré* l'exactitude de cette formule en déterminant la quantité de protéine qui se combine avec un poids atomique de plomb, avec l'acide sulfurique, avec l'acide chloreux, avec de nouveaux atomes d'oxygène pour former la bi et tri-oxyprotéine, etc., etc.

On ne peut guère expliquer comment un chimiste aussi distingué

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 286.

Digitized by Google

que M. *Liebig*, en présence de faits de cette nature et dont il n'a pas démontré l'inexactitude, s'attache à calculer des formules au hasard, sans baser ses calculs sur des expériences de saturations qui pourraient leur servir d'appui. Que M. *Liebig* ou ses élèves prouvent par des expériences irrécusables que la protéine, dans des combinaisons déterminées avec 1 atome d'un corps inorganique, renferme 48 at. de carbone. Jusqu'à ce que ce résultat ait été obtenu, on devra croire qu'il conserve cette formule parce qu'elle a été calculée dans le laboratoire de Giessen, tout comme il conserve, pour le carbone, le poids atomique 75,84, qui est trop élevé.

En attendant, si la formule de M. *Mulder* est exacte, ce que les faits s'accordent à prouver jusqu'à présent, tout ce calcul tombe de lui-même et sera à refaire; car, ainsi que M. *Kohlrausch* (1), dans sa critique sur le talent de calcul de M. *Liebig*, le fait observer très judicieusement, il n'existe aucun corps dont on ne puisse expliquer la formation au moyen de calculs de probabilités, quand on appelle à son aide un oxyde de carbone et d'hydrogène, de l'ammoniaque, de l'eau et l'oxygène de l'air, avec la faculté, suivant les exigences de la théorie des probabilités, d'en retrancher des atomes d'hydrogène, de l'eau, de l'acide carbonique ou de l'oxygène, et, dans quelques occasions, de l'ammoniaque. M. *Kohlrausch* a fait ressortir avec esprit et d'une manière plaisante le côté ridicule de cette fausse manière de traiter la science.

Bois. Lignine. — M. *Chevandier* (2) a fait des expériences détaillées sur la composition brute du bois de plusieurs arbres. Je ne peux reproduire ici que les résultats généraux de ce travail étendu. Il a analysé le bois des arbres que nous allons nommer et a obtenu les résultats suivants :

	Hêtre.	Chêne.	Bouleau.	Peuplier.	Saule.
Carbone. . . .	49,89	50,64	50,61	50,31	51,75
Hydrogène . . .	6.07	6,03	6,23	6,32	6,19
Oxygène. . . .	43,11	42,05	42,04	42,39	41,68
Nitrogène . . .	0,93	1,28	1,12	0,98	0,98

Il a déterminé les cendres séparément et en a fait la soustraction. Il ne faut pas oublier que ces analyses ont été faites sur le bois brut, et que le résultat comprend la lignine et les autres matières déposées dans ses cellules.

Voici quelques calculs basés sur ces recherches :

Un hectare sur lequel croît une forêt de hêtres, et dont le sol fondamental est du grès bigarré, produit, en moyenne, annuellement :

(1) Physiologie und Chemie in ihrer gegenseitigen Stellung. Gœttingen, 1844.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., x, 129.

Digitized by Google

1° 9 mètres cubes de bois qui pèsent 3650 kilogr., et qui contiennent 1800 kilogr. de carbone, 26 kilogr. d'hydrogène, 3,4 kilogr. de nitrogène et 50 kilogr. de cendres.

2° Le développement de ces arbres absorberait, au bout de neuf ans, tout l'acide carbonique de l'atmosphère au-dessous de laquelle ils croissent (dans la supposition que tout le carbone soit tiré de l'air et que la pourriture des feuilles et autres débris ne lui rendraient rien).

Acide sulfolignique. — M. *Blondeau de Carolles* (1) a examiné l'acide sulfolignique. Il cherche d'abord à prouver que la lignine est formée d'un même nombre d'équivalents de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il a traité du coton, comme on le fait ordinairement pour isoler la cellulose, par l'eau, l'acide chlorhydrique, la potasse caustique, l'alcool et l'éther bouillants, l'a ensuite séché à 140° et l'a analysé.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	40,59	1	40,00
Hydrogène. .	6,66	2	6,66
Oxygène. . .	52,75	1	53,28

L'analyse lui a fourni 0,59 p. 100 de carbone de moins que n'en exige le calcul; en outre, tous les chimistes qui se sont occupés avant lui de l'analyse de la cellulose ont obtenu 43 p. 100 de carbone; mais cela ne l'a pas empêché d'adopter le résultat du calcul comme étant exact.

Le coton qui avait subi le traitement mentionné plus haut a été broyé avec de l'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il ait été converti en une masse gommeuse; pendant cette opération, il se dégageait une odeur particulière, et la masse est devenue successivement jaune, puis violet foncé, sans qu'il ait soupçonné la formation de sucre ou d'humine. Un tiers de cette masse a été ensuite délayée dans une certaine quantité d'eau en agitant continuellement; puis on a filtré, saturé la liqueur par du carbonate plombique et évaporé dans le vide. La dissolution est devenue gommeuse et a présenté des points de cristallisation qui ont disparu par la dessiccation de la masse. L'analyse de ce sel l'a conduit par le calcul à la formule $\dot{P}b\,\dddot{S} + C^{18}H^{36}O^{18}\,\dddot{S} + 2\dot{H}$. Je crois superflu de reproduire ici les résultats numériques de l'analyse, qui s'accordent très bien; mais ce sont des données qui ont besoin d'être constatées, ainsi que celles de l'acide sulfamidonique dont il a été question dans ce qui précède.

Le sel barytique se comportait de la même manière, et a aussi conduit à un accord parfait entre les résultats de l'analyse et ceux du calcul. Le sel calcique également. En traitant le sel plombique par l'hydrogène sul-

(1) Revue scientif. et industr., xiv, 476, et Journ. für pr. Chem., xxxii, 427.

Digitized by Google

furé, on en a retiré un acide qui, par l'évaporation dans le vide, a acquis la consistance de sirop dans lequel on apercevait des traces de cristallisation, qui se redissolvaient plus lentement en mélangeant l'acide avec de l'eau. L'acide restait, du reste, sirupeux et était déliquescent à l'air.

Le second tiers de la lignine de coton, traité par l'acide sulfurique, n'a été mélangé avec de l'eau qu'après douze heures; la dissolution a été saturée par du carbonate calcique, et a donné un sel qui a conduit à la formule $C^{10}H^{20}O^{10}\dddot{S} + \dddot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Le troisième tiers n'a été délayé dans l'eau qu'au bout de vingt-quatre heures; il était noir et a donné une dissolution très foncée dont la matière colorante s'est précipitée en grande partie par la saturation avec la chaux, et a fourni ensuite une dissolution jaune-brun, qui est devenue jaune par la dessiccation dans le vide. Ce sel était composé de $C^6H^4O^4\dddot{S} + \dddot{Ca}\dddot{S} + 2\dot{H}$. M. *Blondeau*, loin de soupçonner qu'il opérait sur un mélange de produits, de sucre de raisin, d'humine, d'acide humique, etc., etc., conclut de tout cela que la lignine se condense de plus en plus sous l'influence prolongée de l'acide sulfurique.

TIGES DE LIN ET DE CHANVRE. — M. *Kane* (1) a fait une recherche comparative sur la composition élémentaire des tiges de lin et de chanvre, soit avant le rouissage, soit après l'avoir brisé, des matières extraites par l'eau pendant le rouissage et des cendres. Ce travail paraît avoir été exécuté dans un but purement agronomique, et ne présente par conséquent aucun résultat très important pour la chimie proprement dite.

Les cendres de ces deux plantes se distinguent par une quantité considérable d'acide phosphorique qu'elles contiennent. La matière extraite par le rouissage contient 3 à 4 p. 100 de nitrogène. Je renvoie au Mémoire pour de plus amples détails.

FRUITS DE PHYTÉLÉPHAS MACROCARPA, IVOIRE VÉGÉTAL. — M. *Connel* (2) a recherché les matières qui sont contenues dans l'ivoire végétal, dont nous avons mentionné l'analyse dans le Rapport 1843, p. 224, et 1844, p. 258. M. *Connel* a employé pour cela des tournures de cet ivoire, et y a trouvé sur 100 parties :

Gomme	6,73
Légumine	3,80
Albumine	0,42
Huile grasse	0,73
Cendre	0,61
Eau	9,37
Cellulose durcie	81,34

(1) Phil. Mag. XXIV, 98.
(2) Phil. Mag., XXIV, 103.

Digitized by Google

Bois, écales de fruits durs, etc., etc. — M. v. *Baumhauer* (1) a continué ses recherches sur la composition de la cellulose des plantes (Rapport 1844, p. 258), et a examiné, en dernier lieu, l'écale dure de quelques fruits et quelques espèces de bois. Elles paraissent toutes formées de cellulose dont les interstices sont incrustés de différentes matières, qui, dans quelques cas, sont en proportions déterminées ou égales, relativement à la quantité de cellulose, et de la même composition. Il a trouvé, par exemple, que l'écale des *cocus nucifera*, *cocus lapidea*, *amygdalus persica* et *juglans regia* ont toutes la même composition, qu'on peut exprimer de la manière suivante :

	At.	Sur 100 parties.
Carbone	64	51,94
Hydrogène	88	5,93
Oxygène.	39	42,14

Il a montré ensuite par des expériences, dans lesquelles il enlevait les matières incrustantes, successivement par la potasse caustique, l'acide chlorhydrique, l'alcool, l'éther et l'eau de chlore, que ce qui reste de ces dernières, ainsi que du bois d'orme, de cytise, de tulipier et de câbles de chanvre est de la cellulose pure, composée exactement d'après la formule qu'il a établie précédemment :

	At.	Sur 100 parties.
Carbone.	24	43,292
Hydrogène	42	6,291
Oxygène.	21	50,416

de sorte que les matières incrustantes des écales des fruits durs peuvent s'exprimer par la formule $40C + 46H + 18O$; car si de

$$\begin{array}{rl} \text{la composition de l'écale} & = 64C + 88H + 39O \\ \text{on retranche 1 at. de cellulose} & = 24C + 42H + 21O \\ \hline \text{il reste} & = 40C + 46H + 18O \end{array}$$

M. *Schaffner* (2) a analysé la moelle de sureau, de soleil et de quelques autres plantes, après l'avoir traitée par l'alcool, l'éther et l'eau ; mais il n'a point eu égard aux opérations qui ont été faites précédemment par MM. *Payen*, *Fromherg* et *v. Baumhauer*, pour séparer la cellulose proprement dite des matières incrustantes. Il a, en outre, calculé, d'après ses analyses, des formules pour chacune d'elles, et cela non seulement pour la moelle séchée à 100°, mais encore pour celle qui avait été roussie à 210°.

(1) Scheikund. Onderzœk, II, 194.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., L, 148.

Digitized by Google

La moelle de sureau a conduit par l'analyse à une composition qui se rapproche beaucoup de celle de la cellulose pure. Les autres s'en écartent davantage, mais cependant pas énormément.

Nous avons vu que la cellulose des navets est soluble dans la potasse caustique, et que sa composition paraît être identique avec celle des enveloppes de l'amidon, et nous verrons plus bas plusieurs exemples où cette matière sert à la formation des cellules molles des plantes. Il faudrait par conséquent, pour la distinguer, la désigner par un nom particulier. Je propose, d'après cela, d'abandonner complétement le mot de cellulose végétale, pour éviter des confusions avec la matière qu'on désigne par cellulose dans le règne animal; d'appeler *xylon* la matière qui forme les celluloses du bois et des écales dures, et *amylon* celle qui constitue les cellules molles; ces noms sont tirés des mots grecs pour bois et amidon. La première de ces matières est engendrée par la seconde. L'amylon est représenté par la formule $C^{12}H^{20}O^{10}$ ou $C^{24}H^{40}O^{20}$, et le xylon par $C^{24}H^{42}O^{21}$; l'amylon en durcissant s'assimile par conséquent les éléments de 1 at. d'eau.

M. *Fromberg* (1) a fait des recherches très détaillées sur les matières incrustantes du bois à l'état où on les obtient en traitant le bois très divisé par les alcalis et par les acides. Il a plutôt cherché à déterminer, au moyen d'un nombre considérable d'analyses, la composition élémentaire des corps qu'on peut ensuite séparer de ces réactifs, qu'à étudier d'une manière plus approfondie et à séparer les produits de métamorphose qu'il a obtenus; c'est, du reste, ce qui fera l'objet de recherches ultérieures. Il s'est proposé ainsi un travail excessivement pénible, dont le résultat ne peut pas présenter assez d'intérêt pour la science pour compenser la peine qu'il occasionne; car lorsqu'on a déterminé les matières qui se forment, il est assez indifférent de savoir dans quelles proportions elles se produisent dans telle ou telle expérience. Du reste, il a observé que non seulement les matières incrustantes, mais aussi le tissu cellulaire même, sont attaqués par la potasse caustique et par l'acide sulfurique, et qu'ils donnent naissance à des acides analogues aux acides ulmiques et humiques, à du sucre et à de l'acide apoglucique. Ce n'est, du reste, que par la suite de ce travail, qui a été annoncée, que ces recherches acquéreront une valeur scientifique réelle.

CHAMPIGNONS. — M. *Dœpping* (2), de concert avec M. *Schlossberger*, a fait une recherche très importante sur plusieurs champignons; il avait surtout en vue de déterminer la quantité de nitrogène qu'ils contiennent, pour établir une comparaison entre cette quantité et la faculté nutritive.

(1) Scheikund. Onderzoek, II, 222.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 106.

Digitized by Google

Ils ont trouvé que dans le nombre des éléments solubles dans l'eau, on rencontre non seulement du sucre de manne, mais aussi du sucre susceptible de fermenter, et que des champignons qu'on arrose avec de l'eau et qu'on expose à une température convenable, entrent très souvent en fermentation alcoolique spontanément au bout de quelques jours, et qu'on peut séparer de l'alcool par la distillation de la liqueur.

Quand on place des champignons frais dans un flacon muni de tubes de dégagement pour le gaz, ils ne tardent pas à éprouver une altération qui est accompagnée d'un dégagement de gaz. Ce gaz a été analysé en le faisant passer d'abord à travers de l'eau de chaux qui absorbait l'acide carbonique, puis sur de l'oxyde cuivrique en incandescence, qui produisait de l'eau et de l'acide carbonique. Par conséquent, le gaz inflammable que dégagent les champignons n'est pas de l'hydrogène pur, ainsi que M. F. *Marcet* l'avait supposé; mais il contient aussi de l'hydrogène carboné.

Le squelette que laissent plusieurs champignons après avoir été épuisés successivement par l'eau, l'alcool et l'éther, a été soumis à l'analyse par la combustion. Ce squelette n'était du xylon pur, $C^{24}H^{42}O^{21}$, que dans un seul champignon, le *polyporus destructor*, qui croît sur des peupliers en partie pourris, et qui, après la dessiccation, se laisse réduire en poudre blanche d'une extrême ténuité. Le squelette des autres champignons contenait encore des matières incrustantes, de sorte que la quantité de carbone variait de 45 à 50 p. 100. Le tableau qui suit contient en centièmes la quantité d'eau, de nitrogène et de cendres que renferment les champignons qu'ils ont examinés.

	Eau.	Résidu sec.	Nitrogène à l'état frais.	Nitrogène à l'état sec.	Cendres à l'état sec.
Agaricus deliciosus . .	86,9	13,1	0,61	4,68	6,9
— arvensis. . .	90,61	9,39	0,68	7,26	10,82
— glutinosus . .	93,71	6,29	0,29	4,61	4,8
— russula. . .	91,2	8,8	0,37	4,25	9,5
— cantharellus .	90,6	9,4	0,30	3,22	11,2
— muscarius . .	90,56	9,44	0,598	6,34	9,0
Boletus aureus. . . .	94,25	5,75	0,26	4,7	6,8
Polyporus fomentarius.	—	—	—	4,46	3,0
Dædalea quercina. . .	—	—	—	3,19	3,1

Ces chimistes se proposent d'examiner plus tard les acides particuliers des champignons. Il serait fort à souhaiter qu'ils étudiassent aussi de plus près les matières nitrogénées qu'ils contiennent, et qui sont, à ce qu'ils disent, d'une nature analogue à la protéine, mais qui en diffèrent par leurs propriétés, tandis qu'elles se rapprochent davantage par leurs caractères extérieurs de la somidine contenue dans les liqueurs de la chair.

Digitized by Google

La cendre de ces champignons contenait une quantité notable de phosphates, et plusieurs d'entre eux contenaient du manganèse.

HUILES GRASSES. MARGARAMIDE. — M. *Boulay* (1) a trouvé que lorsqu'on saponifie une huile par l'ammoniaque et qu'on la laisse longtemps en contact avec un excès d'ammoniaque, il se forme une amide d'acide inorganique qui s'en sépare à l'état cristallisé. La meilleure manière de la préparer est de saturer de l'alcool fort avec du gaz ammoniac, d'y dissoudre ensuite autant d'huile d'olive que possible, et d'abandonner la dissolution à elle-même dans un flacon bouché. Lorsqu'au bout d'un certain temps l'on concentre la liqueur ou qu'on la refroidit fortement, elle dépose des cristaux soyeux qu'on n'a plus qu'à faire égoutter et à purifier par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Il est probable qu'on l'obtiendrait plus rapidement et à moins de frais en saturant directement de l'acide margarique fondu par du gaz ammoniac jusqu'à refus complet ; mais il n'a pas essayé ce moyen.

La margaramide est incolore, solide, parfaitement neutre, insoluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool chaud et dans l'éther, qui la déposent par le refroidissement lent en aiguilles brillantes, et par le refroidissement brusque en verrues formées de lames blanches et transparentes. Elle fond à 60° environ ; quand on l'allume, elle brûle à peu près comme le suif. Ainsi que les autres amides, elle n'est pas attaquée par la potasse étendue; mais avec une dissolution concentrée, elle produit du margarate potassique et de l'ammoniaque. Elle se comporte avec les acides comme les autres amides. Elle se combine avec l'acide sulfurique concentré, et forme une masse rose, analogue au cérat, qui fond à 100° en prenant une couleur plus foncée.

D'après l'analyse elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	75,63	34	75,8
Hydrogène . . .	13,05	70	13,0
Oxygène. . . .	5,99	2	6,0
Nitrogène. . . .	5,33	2	5,2

$= NH^2 + C^{34}H^{66}O^2$.

Avec l'huile de ricin on obtient un corps cristallisable analogue, que M. *Boulay* suppose être l'amide de l'acide ricinique.

HUILE DE LIN. — M. *Sacc* (2) a examiné la composition de l'huile lin. Il a employé dans ses expériences l'huile fraîche et pressée à froid. Elle se saponifie facilement avec la soude caustique, et donne un savon

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 329.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 213.

Digitized by Google

jaune et mou qui a une odeur fade particulière. Quand on mélange la dissolution de ce savon avec de l'acide chlorhydrique, les acides gras se séparent sous la forme d'une huile liquide dans laquelle on ne tarde pas à apercevoir des cristaux d'acide margarique. Si, après avoir fortement refroidi ce liquide huileux on le filtre à la température basse où il se trouve et qu'on l'exprime, on obtient la majeure partie de cet acide à l'état solide. L'alcool dissout ensuite l'acide oléique et sépare encore un peu d'acide margarique.

Cette huile se saponifie facilement aussi par l'oxyde plombique et l'eau, avec le concours d'une douce chaleur; elle produit une masse butyreuse d'un gris clair, qui est une combinaison plombique, et une quantité considérable de glycérine en dissolution dans l'eau. Quand on reprend ce savon de plomb par l'éther, ce dernier dissout l'oléate plombique. Mais l'acide oléique de l'huile de lin, que nous pouvons appeler *acide linoléique* se modifie avec une si grande facilité au contact de l'air, qu'il s'altère rapidement dans cette combinaison, même avec l'oxyde plombique. Il faut, par conséquent, employer l'éther privé d'air, et évaporer la dissolution du sel plombique dans une atmosphère d'hydrogène ou de gaz acide carbonique. On pourrait ensuite décomposer l'oléate plombique par l'acide chlorhydrique; mais il est plus convenable de le décomposer dans l'eau par l'hydrogène sulfuré, de séparer ensuite l'acide oléique du sulfure plombique au moyen d'éther privé d'air, et de distiller immédiatement l'éther en employant les précautions indiquées plus haut, mais que M. *Saec* a négligées, à ce qu'il paraît, puisqu'il parle seulement d'une évaporation rapide. L'acide linoléique est très fluide, jaune-pâle, inodore, et ressemble, du reste, à l'acide oléique ordinaire; mais il en diffère par sa composition. D'après l'analyse il est composé de, C=75. O:

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	75 56	46	76,03
Hydrogène. . .	10,65	78	10,74
Oxygène. . . .	13,79	6	13,23

$=\dot{H}+C^{46}H^{76}O^{5}$. L'exactitude de cette formule n'a toutefois pas été confirmée par l'analyse d'un oléate.

D'après l'analyse de M. *Varrentrapp*, la formule de l'acide oléique ordinaire est $\dot{H}+C^{44}H^{78}O^{4}$ (78,845 C, 11,615 H et 9,540 O, C=75,12). Voici la différence qui existe, par conséquent, entre ces deux acides :

Acide linoléique	$= 46C + 76H + 5O$
Acide oléique ordinaire	$= 44C + 78H + 4O$
Différence	$= 2C - 2H + 1O$

Digitized by Google

Les analyses qu'il a faites de l'acide margarique de l'huile de lin et du margarate argentique coïncidaient parfaitement avec celles de l'acide margarique et du sel argentique tirés des huiles non siccatives; ils possédaient en outre, l'un et l'autre, exactement les mêmes propriétés.

Pour obtenir à l'état de pureté l'acide margarique de l'huile de lin, il a suivi une méthode particulière, qui consistait à exposer le savon de soude à moitié sec en couche mince à l'action de l'air, qui détruisait peu à peu l'acide oléique; au bout de trois à quatre semaines, il était converti en une masse sèche, jaune foncé, qui se dissolvait dans une dissolution bouillante et étendue de potasse caustique, en produisant une dissolution brun foncé presque noir, dont on a séparé le margarate sodique par du sel marin, tandis que les produits de décomposition de l'acide oléique restaient dans la dissolution. Pour purifier complétement le margarate sodique, il l'a redissous une couple de fois dans une lessive chaude, et l'a précipité chaque fois par le sel marin.

La dissolution brune et saturée de sel marin, ayant été filtrée et ensuite mélangée avec de l'acide chlorhydrique, a produit un précipité blanc et résineux.

L'huile de lin a été analysée par la combustion et a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	78,05	528	77,92
Hydrogène. . .	10,83	870	10,58
Oxygène . . .	11,12	54	11,50

résultat qui s'approche de

$$\begin{array}{lcl} 1 \text{ at. de margarate lipylique} & = & 37C + 70H + 4O \\ 10 \text{ at. de linéolate lipylique} & = & 490C + 800H + 60O \\ \hline & = & 527C + 870H + 64O \end{array}$$

M. *Sacc* fait observer que cette composition ne diffère de celle de l'huile de lin que par 10 at. d'oxygène que celle-là renferme en sus, différence qui peut être attribuée à la facilité avec laquelle cette huile s'oxyde au contact de l'air et se recouvre d'une pellicule. — Cette observation n'est pas exacte; car elle pourrait servir d'explication dans le cas où l'huile renfermerait plus d'oxygène que cette formule n'en indique, mais elle n'est pas applicable dans le cas contraire où l'huile en renferme moins. Il y a, en outre, une autre différence que M. *Sacc* n'a pas mentionnée, et qui consiste en 1 at. de carbone que l'huile renferme de plus que cette formule.

Abstraction faite de ces différences, cette comparaison me semble très intéressante. Il est impossible que la composition de l'huile puisse coïn-

Digitized by Google

cider exactement avec cette formule ; car toutes ces huiles contiennent de petites quantités de matières étrangères qui y sont dissoutes, et qu'on peut réussir à séparer par différents moyens qui n'ont pas été mis en application dans le cas qui nous occupe.

La partie importante de cette recherche sur l'huile de lin est l'étude des métamorphoses de l'acide linoléique, qui sont la base de l'usage étendu de cette huile comme vernis. M. *Sacc* n'a pas entièrement négligé cette étude ; mais au lieu de simplifier ses recherches en se bornant à l'étude de l'acide linoléique, et à celle des modifications qu'éprouvent les linoléates spontanément à l'air, ou sous l'influence de corps oxydants, qui n'ajoutent rien autre au corps qui s'oxyde, tels que l'hyperoxyde plombique, les sels d'oxydes métalliques facilement réductibles, l'hypochlorite alcalin et autres, il n'a examiné que la décomposition spontanée du linoléate sodique, dans le but unique de se procurer l'acide margarique pur. Il a aussi enduit du bois d'une couche d'oléate plombique dissous dans l'éther et a obtenu une pellicule jaune qui s'écaillait sans y adhérer ; mais les expériences principales ont porté sur l'action de l'acide nitrique sur l'huile de lin, qui donnait lieu à un mélange de produits qui ne sont pas faciles à isoler, quand on ne les connaît pas auparavant, chacun à l'état isolé.

Quand on mélange 1 p. d'huile avec 2 p. d'eau-forte étendue de 4 vol. d'eau et qu'on expose le tout à une douce chaleur, l'huile prend une belle couleur rouge ; puis elle se décompose, et dégage des bulles de gaz qui s'échappent à la surface, et qui n'ont pas l'odeur de l'acide nitreux. L'huile se convertit bientôt après en une masse membraneuse, et dégage des vapeurs rutilantes abondantes qui soulèvent la membrane en forme de grande bulle qu'il faut crever pour la faire plonger dans la liqueur. Cette membrane est visqueuse et élastique, et présente l'éclat de la soie quand on l'étire. Finalement elle devient jaune, ressemble à une résine butyreuse, et se solidifie par le refroidissement en offrant çà et là des écailles cristallines.

L'eau-mère acide dépose par le refoidissement de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

On fait bouillir le corps résineux avec de l'eau pour enlever l'eau-mère acide ; pendant cette opération, il est devenu très bulleux, et la vapeur de la liqueur répandait une odeur qui rappelait la menthe poivrée. En le dissolvant ensuite dans de l'alcool froid, il a laissé un petit résidu d'acide margarique.

Après l'évaporation de l'alcool, on a obtenu une résine brun-rouge, qui se combinait avec la potasse caustique, en donnant lieu à une gelée qui peu à peu a remplacé toute la liqueur. Les acides en séparaient une résine brun foncé qui surnageait à la surface de la liqueur.

Digitized by Google

Ce corps se dissout jusqu'à un certain point dans l'eau bouillante pure et donne lieu à deux résines, dont l'une surnage, et dont l'autre occupe le fond du vase. L'eau fournit après l'évaporation la résine dans le même état qu'avant l'opération.

Les produits auxquels l'huile de lin donne naissance sous l'influence prolongée de l'acide nitrique sont, outre cette résine, l'acide oxalique, l'acide subérique en quantité notable, l'acide pimélique, l'acide carbonique et de l'eau. L'acide linoléique seul produit une résine butyreuse jaune et une quantité considérable d'acide subérique. Quand on fait bouillir cette résine avec de l'eau elle devient brune.

L'acide margarique seul donne de l'acide succinique, mais point d'acide subérique ni d'acide pimélique : or, comme l'acide oléique ne produit pas non plus d'acide pimélique, la formation de ce dernier exige un mélange d'acide oléique et d'acide margarique. 2 at. d'acide succinique, 1 at. d'acide subérique et 2 at. de carbone équivalent à 2 at. d'acide pimélique.

Séparation du mucilage de l'huile de lin.—Un auteur anonyme (1) a proposé, pour séparer le mucilage de l'huile de lin, de mélanger intimement l'huile de lin avec du sulfate plombique en proportions convenables pour que l'huile prenne l'aspect de lait, de les agiter ensemble pendant trois ou quatre jours, puis de laisser déposer le sel plombique. Quand le sel s'est entièrement séparé, l'huile est claire et d'une couleur pâle, et le sulfate plombique, qui est recouvert d'une pellicule de mucilage qu'on peut enlever après avoir décanté l'huile claire, peut de nouveau servir pour la même opération. Il paraît que l'huile clarifiée qu'on obtient de cette manière fournit un vernis qui sèche très promptement et qui est surtout avantageux pour les couleurs claires.

Cire. — M. *Lévy* a communiqué, l'année dernière, au congrès des naturalistes scandinaves à Christiania, quelques recherches chimiques sur plusieurs espèces de cires; mais je ne les ai pas encore vues imprimées.

M. *Mulder* (2) a examiné la graisse cireuse qui se trouve dans certaines parties des plantes.

Celle qu'il a extraite des baies de sorbier (*sorbus aucuparia*) au moyen de l'éther, après l'avoir délivrée autant que possible de la matière colorante rouge, et celle qu'il a retirée de la même manière du liber des racines de pommier, sont composées, d'après son analyse, de C = 76,44 :

	De pommier.	De sorbier.	At.	Calculé.
Carbone.	69,17	68,89	40	68,67
Hydrogène . . .	8,91	9,22	64	8,94
Oxygène	21,92	21,99	10	21,39

(1) Chem. Gazette, n° 37, p. 525.
(2) Scheik. Onderzœk, II, 157.

Digitized by Google

Il a aussi extrait de la cire, au moyen de l'éther, de l'herbe et des feuilles de lilas. Après avoir distillé les dissolutions vertes, on a dissous le résidu dans de l'alcool chaud, qui déposait la cire par le refroidissement. On l'a encore dissoute une couple de fois, après quoi elle était pure, et on l'a analysée :

	Herbe.	Lilas.	At.
Carbone. . . .	79,83	80,46	15
Hydrogène . . .	13,33	13,28	30
Oxygène. . . .	6,48	6,26	1

Ces résultats s'accordent si bien avec ceux des analyses de la cire ordinaire faites par M. *Van der Vliet* (Rapport 1839, p. 454) et par M. *Lévy* (Rapport 1844, p. 261), que M. *Mulder* a cru pouvoir la considérer comme de la cire ordinaire.

M. *Mulder* avance ensuite quelques hypothèses sur la formation de la cire aux dépens d'amidon et d'eau, dont il se séparerait de l'oxygène sous l'influence de la chlorophylle; mais les hypothèses de ce genre sont prématurées tant que nous ne connaissons pas la nature de la réaction en vertu de laquelle les parties vertes des plantes dégagent de l'oxygène sous l'influence de la lumière du jour, et il faut éviter d'aborder ainsi la physiologie de probabilité. M. *Mulder* cite cependant un fait sur lequel il base son hypothèse. On sait, en effet, que lorsqu'on exprime le suc de plantes vertes, il se forme un dépôt farineux qui contient à la fois de la chlorophylle, de la cire, et le plus souvent de l'amidon. La chlorophylle est, en outre, toujours accompagnée de cire.

Falsification de la cire par l'acide stéarique. — On a commencé à falsifier la cire par l'acide stéarique, qui est moins cher que la cire. M. *Régnard* (1) a indiqué la méthode suivante pour s'en assurer. On fait bouillir la cire avec de l'eau pure, qui dissout une petite quantité d'acide stéarique, en vertu duquel elle acquiert la propriété de rougir le papier de tournesol. Quand on fond la cire dans de l'eau de chaux limpide et qu'on la maintient liquide à la surface, il se forme du stéarate calcique, qui trouble la liqueur et qui lui enlève la propriété de rétablir la couleur bleue du papier de tournesol rougi. Avec la cire pure la liqueur ne se trouble pas.

Nous avons vu ailleurs qu'un chimiste a trouvé qu'il se forme de l'acide stéarique quand on fond de la cire avec de l'hydrate potassique, tandis que d'autres chimistes nient ce fait (Rapport 1844, p. 261); il s'agirait, par conséquent, de savoir si, dans le premier cas, la cire employée n'était pas falsifiée préalablement par l'acide stéarique.

Huiles volatiles. Essence de térébenthine. — Dans le Rapport

(1) Journ. de Chim. méd., x, 328.

Digitized by Google

1842, p. 171, j'ai mentionné les expériences de M. *Bromeis* sur la réaction de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine, qui lui a fourni un acide cristallisable dont il a exprimé la composition par la formule $\dot{H} + C^{14}H^{18}O^{7}$; mais la quantité d'hydrogène qu'il a obtenue par l'analyse conduit à la formule $\dot{H} + C^{14}H^{20}O^{7}$. Plus tard, dans le Rapport 1843, p. 235, nous avons vu que M. *Weppen*, en faisant digérer de l'oxyde plombique dans l'essence de térébenthine, a obtenu une combinaison d'oxyde plombique avec un acide, engendré dans cette réaction ; qu'il a séparé l'oxyde plombique par l'hydrogène sulfuré; que l'acide est resté mélangé avec le sulfure plombique; mais qu'il l'en a retiré au moyen de l'alcool, qui l'a déposé à l'état cristallisé; enfin, que M. *Kolbe* qui l'a analysé, a trouvé qu'il possédait exactement la même composition que celui que M. *Bromeis* a analysé. Aucun de ces chimistes n'a analysé des sels de cet acide par la combustion.

M. *Rabourdin* (1) a entrepris de nouvelles recherches sur l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine. Il a trouvé que lorsqu'on mélange 100 p. d'acide nitrique du commerce (la densité n'est pas indiquée) avec un volume égal d'eau, qu'on ajoute ensuite 5 à 6 p. d'essence de térébenthine et qu'on expose le mélange à une température de 80 à 90°, il se produit un violent dégagement de gaz qui n'entraîne point de gaz oxyde nitrique. Quand le dégagement s'est un peu calmé, on rajoute de l'essence, et l'on peut successivement en rajouter jusqu'à 40 parties. Vers la fin on porte à l'ébullition, de manière à dissoudre la masse résinifiée. Lorsqu'ensuite on rajoute de l'eau à la liqueur acide, on obtient une dissolution jaune safran qui dépose un corps résineux qui n'a pas été examiné, bien qu'il eût été intéressant de le connaître. La dissolution ayant été filtrée doit être évaporée au bain-marie jusqu'à consistance de sirop; la couleur de ce sirop doit être d'un brun très foncé. Il se forme alors, au bout d'un certain temps, des cristaux lamelleux qu'on fait égoutter pour les séparer de l'eau-mère, et qu'on purifie par une couple de cristallisations dans l'eau pure. L'analyse de ces cristaux a montré qu'ils étaient du quadroxalate ammonique $= N\dot{H}^{4}\dddot{C} + 3\dot{H}\dddot{C} + 4\dot{H}$.

Le sirop brun qui s'était écoulé des cristaux a été de nouveau mélangé avec un volume égal d'acide nitrique, puis évaporé par l'ébullition jusqu'à consistance sirupeuse, et a déposé un acide qu'on obtient en plus grande quantité par la méthode suivante.

Acide térébilique. — On chauffe de l'acide nitrique du commerce à 60° et l'on ajoute peu à peu de l'essence de térébenthine, qui décompose l'acide si vivement qu'il y a, de temps en temps, de petites déflagrations. On continue à en ajouter, en ayant soin cependant qu'il reste un

(1) Journ de Pharm. et de Chim., VI, 185.

Digitized by Google

excès d'acide nitrique non décomposé; puis on porte à l'ébullition de manière à dissoudre toute la résine. Après le refroidissement, on précipite cette dernière par l'eau; on filtre la dissolution acide et on l'évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Pendant le refroidissement, ce sirop dépose de l'acide oxalique en abondance; on fait égoutter l'eau-mère, on l'étend d'une nouvelle quantité d'eau pour précipiter un reste de résine, et on l'évapore derechef à consistance de sirop. Au bout de quelques jours le sirop est rempli de cristaux du nouvel acide. S'il ne se forme pas de cristaux, il faut mélanger le sirop avec un volume égal d'acide nitrique et évaporer de nouveau. On lave ensuite les cristaux avec de l'eau froide, et on les purifie par deux ou trois cristallisations dans l'eau bouillante. On les redissout enfin dans l'alcool, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, qui fournit de grands prismes rectangulaires droits terminés par quatre faces formant un angle solide très aigu, ou des octaèdres. Cet acide est très peu soluble dans l'eau froide, et se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. Il a une saveur très acide; l'acide nitrique ne l'altère pas, mais l'acide sulfurique le noircit. Quand on le soumet à la distillation sèche, il fond à 200° en entrant en ébullition et dégage de l'acide carbonique et un autre acide qui distille, sans laisser de résidu. D'après l'analyse il est composé de, C=75,0 :

	ACIDE HYDRATÉ.			ACIDE DANS LE SEL ARGENTIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. .	53,08	14	53,17	56,33	14	56,38
Hydrogène.	6,46	20	6,32	6,13	18	6,04
Oxygène. .	40,51	8	40,51	37,54	7	37,58

$= C^{14}H^{18}O^{7}$ et $\dot{H}+C^{14}H^{18}O^{7}$.

Tous les sels de cet acide sont très solubles dans l'eau. Les sels ferriques sont les seuls qui produisent un précipité dans ses sels à base alcaline.

Le *sel plombique* s'obtient en saturant l'acide par du carbonate plombique.

La dissolution évaporée à consistance de sirop, dépose de petits cristaux groupés en forme de choux-fleurs. Il est très soluble dans l'eau et a une saveur douce analogue à celle d'autres sels plombiques. Quand on le fait bouillir avec de l'oxyde plombique il en dissout une certaine quantité et devient basique; mais il conserve sa solubilité et cristallise encore plus difficilement que le sel neutre.

Le *sel argentique* se prépare par double décomposition au moyen du sel potassique et du nitrate argentique, qu'on emploie en dissolutions concentrées; il se précipite en magma blanc, qu'on laisse égoutter et qu'on redissout ensuite dans l'eau bouillante, d'où il se dépose par le re-

Digitized by Google

froidissement en aiguilles à quatre pans et brillantes. Il est probable qu'on pourrait se procurer ce sel plus facilement en dissolvant du carbonate argentique directement dans l'acide bouillant et laissant refroidir après avoir filtré. Il se décompose très facilement sous l'influence des rayons solaires.

M. *Rabourdin* appelle cet acide *acide térébilique*, et croit qu'il est une modification isomérique de l'acide térébenthique, décrit par M. *Bromeis;* cette supposition requiert une nouvelle confirmation.

M. *Bromeis* a représenté l'acide qu'il a décrit par la même formule que M. *Rabourdin* a trouvée pour le sien; mais j'ai montré, dans le Rapport 1842, p. 169, que le résultat analytique de M. *Bromeis* s'accorde exactement avec la formule $\dot{H}+C^{14}H^{20}O^{7}$. Est-on fondé à admettre cette différence dans la composition? Ils se comportent de la même manière à l'égard des terres et des oxydes métalliques, en ce sens que l'acide de M. *Bromeis* ne les précipite pas, ni même l'acétate plombique basique; mais ils diffèrent en ce que l'acide de M. *Bromeis* ne fond que difficilement, se boursoufle et se carbonise par la distillation sèche, tandis que celui de M. *Rabourdin* fond et distille sans laisser de résidu, ainsi qu'il a été dit. La forme cristalline n'est pas non plus la même; M. *Bromeis* a mentionné des prismes à quatre pans terminés par une face oblique.

L'acide de M. *Weppen* a exactement la même composition centésimale que celui de M. *Bromeis;* la capacité de saturation n'a pas été déterminée. Il ne produit pas de cristaux ainsi que celui de M. *Bromeis*, mais se réduit en une masse brune et visqueuse, toutes les fois qu'on l'évapore à siccité. La dissolution de cet acide précipite en revanche les sels métalliques de leurs dissolutions. Une recherche décisive à cet égard ne serait pas dépourvue d'intérêt et n'est pas difficile.

Acide pyrotérébilique. — Lorsqu'on soumet l'acide térébilique à la distillation sèche, il dégage de l'acide carbonique et produit un liquide oléagineux, qui passe à la distillation et qu'il faut soumettre à une nouvelle distillation pour le délivrer de l'acide térébilique entraîné. Ce liquide oléagineux est l'*acide pyrotérébilique.*

L'acide pyrotérébilique est un liquide oléagineux, incolore, très réfringent, et dont l'odeur rappelle l'acide butyrique. Il a une odeur brûlante et éthérée, et produit une tache blanche sur la langue; il ne se solidifie pas à — 20°, entre en ébullition à 200°; sa pesanteur spécifique est 1,01. Il est inaltérable à l'air; il se dissout dans 25 p. d'eau et dans beaucoup moins d'alcool et d'éther. D'après l'analyse il contient :

	Trouvé	At.	Calculé.
Carbone. . .	63,04	12	63,09
Hydrogène . .	8,78	20	8,76
Oxygène. . . .	28,18	4	28,15

Digitized by Google

Sans mentionner une analyse d'aucun sel il représente la composition de cet acide par $\dot{H}+C^{12}H^{18}O^{3}$. D'après cela 1 at. d'acide térébilique hydraté se convertit, par la distillation sèche, en 1 at. d'acide pyrotérébilique et 2. at d'acide carbonique. Les sels de cet acide cristallisent très difficilement. La plupart d'entre eux sont solubles dans l'eau, de sorte que le pyrotérébilate potassique ne précipite pas les dissolutions étendues des sels métalliques. Avec des dissolutions concentrées de sels argentiques et plombiques on obtient des précipités de pyrotérébilate argentique et plombique. Le premier noircit avec la plus grande facilité à la lumière solaire. Le second perd de l'acide par le lavage et devient basique.

Hydrate de térébenthine. — M. *Rammelsberg* (1) a décrit et dessiné la forme cristalline de l'hydrate de térébenthine. Il forme des prismes rhomboïdaux dont les angles sont 77° 37′ et 102° 23′. L'angle aigu est très souvent remplacé par un plan. Les cristaux sont surmontés d'un pointement à quatre faces, qui se termine lui-même par un biseau formant un angle de 124° 6′ 47″.

Essence de feuilles de pin fraiches. — M. *Hagen* (2) a examiné l'huile volatile que produisent les feuilles fraîches de pin (*pinus sylvestris*) lorsqu'on les distille avec de l'eau. L'huile qu'on obtient à la première distillation est verte, mais celle de la seconde est incolore, tandis qu'il reste sur l'eau un baume vert et visqueux. Quand on la distille seule, elle bout à 100°, et donne une huile incolore ; mais le point d'ébullition monte constamment ; le produit de la distillation se colore en jaune, et il reste dans la cornue une résine brune qui, à une température plus élevée, dégage des produits empyreumatiques.

L'essence distillée avec l'eau a une pesanteur spécifique de 0,868 à + 12°. Elle a une odeur aromatique agréable, et réfracte fortement la lumière. Elle n'est pas altérée par la distillation avec une dissolution de potasse caustique ; le potassium ne l'attaque pas à froid. Elle a la même composition que l'essence de térébenthine. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique, s'échauffe et devient brune, mais ne produit point ou rarement quelques traces de camphre artificiel cristallisé.

Essence de laurier et acide nitrique. — M. *Stenhouse* (3) a montré, par l'analyse, que l'essence de laurier a la même composition que l'essence de térébenthine, et il a voulu s'assurer en conséquence si elle produit aussi avec l'acide nitrique le corps cristallisé qui a été signalé par M. *Wiggers* (Rapport 1841, p. 151). Au bout de quelques mois il s'est déposé une masse jaunâtre cristallisée qu'on a obtenue, par des cris-

(1) Pogg. Ann., LXIII, 570.
(2) Pogg. Ann., LXIII, 574.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., L, 155.

Digitized by Google

tallisations réitérées dans l'alcool, sous forme de grands prismes rhomboïdaux incolores, qui ont donné à l'analyse, C = 75,12 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	69,42	5	69,82
Hydrogène. . .	11,62	10	11,60
Oxygène. . . .	18,96	1	18,58

et qui sont par conséquent une combinaison de 1 at. d'essence avec 1 at. d'eau $= \dot{H} + C^5H^8$. Quand on les distille sur l'acide phosphorique anhydre, on obtient de nouveau l'essence de laurier avec toutes ses propriétés. Ces cristaux se dissolvent dans l'acide sulfurique en lui communiquant une couleur rouge et en dégageant des vapeurs qui rougissent le papier de tournesol.

Essence d'athamanta oreoselinum. — MM. *Winkler* et *Schnedermann* (1) ont examiné l'huile volatile qu'on obtient quand on distille avec de l'eau l'athamanta oreoselinum fraîche. Elle a une odeur aromatique qui rappelle l'essence de genièvre; elle bout à 163° et a une densité de 0,843. Elle ne contient pas d'oxygène, et constitue une des nombreuses modifications isomériques de l'essence de térébenthine, dont la formule fondamentale est C^5H^8. Elle se combine avec le gaz acide chlorhydrique, et forme avec lui une huile liquide, qui ne présente pas trace de cristallisation ni de dépôt à — 15°, qui a une odeur de térébenthine et qui bout à 190°. D'après l'analyse elle renferme :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	69,68	20	69,65
Hydrogène . . .	9,75	34	9,83
Chlore.	20,86	2	20,52
	100,29		

L'atome de cette essence doit, par conséquent, être représenté par $C^{20}H^{32}$.

Essence de sassafras. — M. *Saint-Evre* (2) a analysé l'essence de sassafras. Quand on la distille seule, elle commence à bouillir à 115°; mais le point d'ébullition monte ensuite à 228° et reste stationnaire jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un résidu résineux. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	72,07	9	72,0
Hydrogène. . .	6,40	10	6,6
Oxygène. . . .	21,53	2	21,4

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 336.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 107.

Digitized by Google

Ce calcul ne peut pas être exact ; on n'obtient jamais trop peu d'hydrogène dans des analyses de ce genre. Il est évident que cette essence était un mélange et ne peut conduire à aucune formule.

Lorsqu'on sature l'essence par du gaz ammoniac et qu'on refroidit fortement le liquide au-dessous de 0°, il dépose de grands cristaux incolores qui paraissent être des prismes rectangulaires obliques. Cette huile solide paraît ne pas avoir contenu de nitrogène ; elle était composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	73,94	10	74,07
Hydrogène . . .	6,24	10	6,17
Oxygène. . . .	19,82	2	19,76

$=C^{10}H^{10}O^2$. La détermination de la densité de la vapeur de cette huile a donné dans trois expériences des résultats compris entre 5,80 et 5,95. Si 22 volumes se condensent en 2 volumes, la densité du gaz est 5,60. On n'est entré, du reste, dans aucun détail sur les propriétés de cette huile volatile cristallisable, et l'on n'a pas dit un seul mot sur le liquide ammoniacal dans lequel elle s'est déposée, et qui aurait été certainement la partie la plus intéressante de cette recherche.

Quand on arrose l'essence de sassafras ordinaire avec du brome, il se produit une vive réaction, en vertu de laquelle se dégagent des vapeurs d'acide bromhydrique ; et quand ce dégagement a cessé, l'essence cristallise. A l'aide d'un peu d'éther froid, on extrait le brome en excès et un peu de bromure carbonique, puis on redissout les cristaux dans l'éther bouillant, qui les dépose, par le refroidissement, en faisceaux d'aiguilles incolores. Il paraît qu'on ne peut que très difficilement les obtenir à un état de pureté assez parfait pour que l'analyse s'accorde avec la formule. La formule $C^{10}H^2O^2+Br^8$ se rapproche toutefois le plus des résultats de l'analyse ; mais elle suppose 0,68 p. 100 de carbone de plus qu'on n'en a obtenu.

Le chlore rend l'essence visqueuse. Un courant d'acide sulfureux qui traverse l'essence précipite une combinaison avec une partie de l'essence, tandis que l'autre partie surnage ; mais ces corps n'ont pas été examinés.

Essence de camomille. — M. *Borntræger* (1) a analysé, sous la direction de M. *Wœhler*, l'huile de camomille bleue. Il paraît qu'elle possède réellement une couleur bleue ; car, quand on la distille, la première goutte qui passe à la distillation est du même bleu que la dernière, et les dissolutions dans l'alcool et dans l'éther sont aussi bleues, bien que le gaz de cette huile paraisse être incolore. Quand on l'agite avec de l'éther, il s'en

(1) Ann. der Chem. und Pharm., 243.

Digitized by Google

sépare une petite quantité d'huile incolore; exposée à une température très basse, elle ne dépose pas de stéaroptène, mais devient visqueuse. L'analyse des produits fractionnés de la distillation a donné des résultats assez identiques, bien que les premières portions soient un peu plus riches en carbone que les dernières. La différence extrême a été de 1,3 p. 100, ainsi qu'on peut le voir d'après les chiffres des deux dernières analyses. Il est probable qu'elle est un mélange d'un radical non oxygéné et de son oxyde, et que le radical est un peu plus volatil que l'oxyde. Voici le résultat des analyses :

Carbone. . .	79,85	79,81	79,56	78,26
Hydrogène . .	10,60	10,69	10,83	—
Oxygène. . .	9,55	9,50	9,61	—

Essence de girofle. —M. *Winkler* (1) a obtenu, après la distillation de l'essence de girofle avec de l'eau, un résidu butyreux gris, qui équivalait en poids à 1/16 de l'essence employée, et dont l'éther dissolvait l'essence résinifiée et laissait une poudre insoluble. En faisant digérer cette poudre avec de l'acide chlorhydrique et de l'eau à une température de 85°, l'acide dissolvait de la chaux et laissait un corps cristallin insoluble dans l'eau bouillante, mais qui se dissolvait dans l'alcool bouillant et s'en déposait, par le refroidissement, en aiguilles cristallines qui, d'après M. *Winkler*, étaient de la caryophylline. Le résidu de l'essence contenait par conséquent le sel calcique de ce corps.

Essence de gaultheria procumbens. — J'ai dit dans le Rapport précédent (p. 275) que l'essence qu'on obtient en distillant cette plante avec l'eau est du spirylate méthylique, et qu'elle a été examinée de plus près sous ce point de vue par M. *Cahours*. Je reviendrai plus tard sur le résultat de cette recherche quand je parlerai du spirylate méthylique, et j'entrerai alors dans plus de détails.

Cette essence renferme, en outre, une autre huile volatile, en très petite quantité il est vrai, 1/10 environ, à laquelle on a donné le nom de *gaulthérylène*.

Pour la séparer du spirylate méthylique, on distille l'essence avec une dissolution de potasse caustique qui retient l'acide spirylique, tandis que l'huile volatile et un peu d'esprit de bois nouvellement formé passent à la distillation. On sépare l'huile, on la lave avec de la potasse caustique pour enlever l'éther méthylique qui a pu être entraîné, puis avec de l'eau, et on la sèche sur du chlorure calcique, avant de la soumettre à une nouvelle distillation à l'état isolé.

(1) Jahrbuch für Pharmacie. VII, 355.

Digitized by Google

Cette huile est incolore, très fluide et a une odeur agréable qui rappelle la menthe poivrée. Elle bout à 160°; la densité de sa vapeur est 4,92. L'acide nitrique l'oxyde et la dissout, l'eau en précipite un corps résineux. Avec le chlore et le brome, elle produit un dégagement de l'hydrachlie et se combine avec le corps halogène, avec lequel elle forme un composé visqueux. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	88,0	10	88,23
Hydrogène. . . .	12,2	16	11,77
	100,2		

Cette huile a par conséquent la même composition et la même densité de vapeur que l'essence de térébenthine.

Essence de betula lenta. — M. *Procter* (1) a trouvé que toutes les parties de l'espèce de bouleau qui croît en Amérique, *betula lenta* (bouleau sucré, bouleau noir), contiennent la même huile que la *gaultheria procumbens ;* mais que cette huile, qu'on obtient par la distillation avec l'eau, se forme dans cette opération d'une manière analogue à l'essence d'amandes amères et à l'essence de moutarde. Il a extrait l'écorce de l'arbre par l'alcool, puis par l'eau ; ni l'une ni l'autre de ces dissolutions ne contenait l'huile volatile ; mais en distillant l'alcool, mélangeant le résidu avec l'extrait aqueux et distillant le mélange, il a obtenu une huile odorante qui produisait les réactions de l'essence, et entre autres celle de communiquer une couleur rouge pourpre aux sels ferriques.

L'essence de *betula lenta* a la même odeur, la même saveur et la même pesanteur spécifique, 1,173, que l'essence de *gaultheria* (*Voy.* plus bas, dans les combinaisons méthyliques, l'article *Spirylate méthylique*). Elle rougit à l'air, mais redevient incore par la distillation ; elle est peu soluble dans l'eau, et se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution de cette essence communique une couleur rouge pourpre aux sels ferriques ; elle se combine avec les alcalis, les terres et avec plusieurs oxydes métalliques, et peut en être séparée sans altération par l'acide sulfurique. Quand on la fait bouillir avec un excès de potasse caustique, elle produit du spirylate potassique, et quand on la dissout dans l'ammoniaque, elle donne lieu à l'amide de l'acide spirylique qui s'en dépose à l'état cristallisé. Avec le chlore, l'iode et l'acide nitrique, elle produit, du reste, les mêmes corps que le spirylate méthylique.

Pour se rendre compte de la nature des corps contenus dans l'extrait alcoolique, qui, avec l'extrait aqueux, donne naissance à l'essence, on a épuisé l'écorce pulvérisée avec de l'alcool, séparé ensuite l'alcool par la distillation, et repris le résidu par l'eau. On a fait digérer la dissolution

(1) Pharm. centr. Blatt. 1844, p. 473.

Digitized by Google

aqueuse avec de l'hydrate plombique, pour séparer l'acide tannique, la matière colorante et le sucre (?), puis l'on a évaporé la dissolution presque incolore à siccité, et l'on a dissous le résidu dans l'alcool. La partie qui se dissolvait dans l'alcool produisait, après l'évaporation, un sirop qui se réduisait, par la dessiccation, en une masse gommeuse dans laquelle on n'apercevait pas trace de cristallisation. M. *Procter* admet que cette masse contient une matière cristallisable qu'il appelle gaulthérine, et qui ne cristallise pas, parce qu'elle se trouve mélangée avec une autre matière qui l'en empêche. Soumise à la distillation sèche, cette masse produit de l'essence de gaulthéria et des produits empyreumatiques. Elle donne aussi lieu à cette essence quand on la distille avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus. Avec l'acide nitrique, elle produit des aiguilles jaunes, solubles dans l'alcool, qui passent à la distillation avec l'eau. Elle se dissout dans l'acide nitrique fumant en le colorant en jaune, et l'eau sépare de cette dissolution des cristaux jaunâtres.

Lorsqu'on fait bouillir le corps gommeux avec de l'hydrate barytique, qu'on filtre, qu'on sature exactement la baryte de la dissolution filtrée par un acide; puis qu'on neutralise l'acide par du carbonate plombique, on obtient un sel plombique soluble qui, après la décomposition par l'hydrogène sulfuré, fournit une liqueur acide dont on obtient, par l'évaporation, des cristaux d'un acide qu'il considère comme un acide nouveau, et qu'il a appelé acide gaulthérique. Cet acide est très soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, et produit, avec les bases, des sels gommeux qui fournissent de l'essence de gaulthéria, quand on les distille avec de l'acide sulfurique étendu.

On n'a pas réussi à séparer de l'extrait aqueux de l'écorce aucune substance qui ressemblât à l'émulsine.

Essence de l'herbe des Indes orientales. — M. *Stenhouse* (1) a examiné l'essence dite de l'herbe des Indes orientales, qu'on obtient au moyen de l'herbe *andropogon ivarancusa*, et qu'il croit être identique avec l'essence d'*andropogon calamus aromaticus* (nard indien).

Cette huile est jaune et a une odeur de roses agréable, mais plus faible que celle de l'essence de roses. Elle a une saveur mordicante et agréable qui rappelle l'essence de citron; elle est neutre et plus légère que l'eau.

L'échantillon qu'on a examiné, qui probablement était vieux, contenait beaucoup de résine, qui est restée dans la cornue après la distillation. Le produit de la distillation était incolore; il entrait en ébullition à 147°; mais le point d'ébullition montait ensuite à 160°, où il restait stationnaire. D'après l'analyse, il est composé de :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 157.

Digitized by Google

Carbone.	83,61
Hydrogène	11,47
Oxygène	4,92

mais cette essence est un mélange de deux huiles, dont l'une est oxygénée, et dont l'autre ne l'est pas. La première se détruit, avec dégagement de gaz, quand on traite l'essence par le sodium, et l'on obtient une masse résineuse qu'on sépare de l'huile non oxygénée en décantant cette dernière, qu'on soumet ensuite à une nouvelle distillation. L'analyse de cette huile a montré qu'elle possède exactement la même composition que l'essence de térébenthine = C^5H^8. Elle absorbe l'oxygène de l'air avec avidité, et laisse un résidu de résine chaque fois qu'on la distille.

Essence de la racine de geum urbanum. — M. *Buchner* maj. (1) a fait observer que l'huile volatile qu'on obtient en petite quantité par la distillation de la racine de *geum urbanum*, ressemble à l'essence de girofle, non seulement par l'odeur, mais aussi par la propriété de contenir un acide, qu'on peut extraire par des dissolutions alcalines, et qui passe à la distillation quand on distille ces dernières avec de l'acide sulfurique.

Il vaudrait la peine d'essayer si l'on n'obtiendrait pas cette essence en quantité plus considérable, en suivant la méthode indiquée par M. *Rabourdin* à l'égard de l'essence de valériane, c'est-à-dire en distillant ces racines avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique, pour séparer l'huile acide des bases avec lesquelles elle est combinée et qui la retenaient.

Essence d'amandes amères et ses métamorphoses. — Dans le dernier Rapport, nous avons vu que M. *Laurent* a réussi à isoler le radical de l'essence d'amandes amères, qu'il a appelée *stilbène*. Il a maintenant publié les détails de ses expériences (2).

Picramyle. — Quand on chauffe du sulfure picramylique, $C^{14}H^{12}+2S$ (Rapport 1842, p. 187), dans une cornue tubulée munie d'un récipient tubulé qui donne passage à un tube de dégagement pour le gaz, il ne tarde pas à fondre. Si alors on refroidit brusquement, il se solidifie peu à peu, et forme une masse transparente qui se laisse tirer en fils avant de se solidifier, et qui, lorsqu'elle est durcie, ne présente pas trace de cristallisation. Si on la fond de nouveau et qu'on la maintienne pendant quelques minutes en fusion, elle dégage de l'hydrogène sulfuré en abondance, et il se condense dans le récipient un peu de sulfide carbonique, dont la majeure partie est entraînée par le gaz. Quand le dégagement de gaz a cessé, la masse dans la cornue cristallise par le refroidissement, et l'on peut ensuite élever considérablement la température, sans qu'elle éprouve le

(1) Buchner's Rep. Z. R., xxxv, 19.
(2) Revue scientif. et industr., xv, 373.

Digitized by Google

moindre changement; enfin, à une certaine température, elle passe à la distillation sans altération. Le produit de la distillation, à partir de ce moment, est un mélange de deux corps, dont l'un, le picramyle, est plus volatil, et passe en plus grande abondance pendant la première moitié de la distillation, et dont l'autre, qui est moins volatil, est une combinaison sulfurée qui forme la majeure partie du produit de la fin de la distillation. Ils cristallisent tous deux par le refroidissement, le premier en écailles, le second en aiguilles. Pour les séparer, on les fait bouillir avec de l'alcool, qui ne dissout la combinaison sulfurée qu'en très faible quantité, et qui dépose le picramyle par le refroidissement. On fait égoutter les cristaux, on les introduit ensuite dans un fond plat, dans lequel on verse plus d'éther qu'il n'est nécessaire pour les dissoudre, puis on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée dans un fond plat ouvert. Le picramyle se dépose peu à peu en beaux cristaux parfaitement purs.

Le picramyle se présente en lames rhomboïdales incolores, qui ont assez d'analogie avec celles de la naphtaline, et dont M. *Laurent* a mesuré les angles. Elles ont un éclat nacré semblable à celui des cristaux lamelleux de stilbite; c'est en vue de cette ressemblance que M. *Laurent* a donné à ce corps le nom de stilbène. Les angles du rhomboèdre sont de 53°3′, et de 126°7′. Il fond à 118°; mais quand il est en repos parfait, il peut se refroidir jusqu'à 110°, et même quelquefois jusqu'à 100° avant de cristalliser. Lorsqu'on l'agite, il se fige à 118°. Il bout à 292°, et distille sans altération; la densité de sa vapeur est 8,2 à 8,4, d'après l'expérience. Il est insoluble dans l'eau, et moins soluble dans l'alcool froid que dans l'alcool bouillant, qui le dépose, par le refroidissement, en groupes de cristaux qui forment une roue composée de lames rhomboïdales réunies par les angles aigus, et dans la direction de la plus grande diagonale. Il se dissout mieux dans l'éther que dans l'alcool. L'acide sulfurique le dissout et produit un acide sulfurique copulé qui, à ce qu'il paraît, n'a pas encore été étudié. L'acide chromique concentré réagit vivement sur le picramyle à l'aide de la chaleur, et produit, par la distillation, des gouttes oléagineuses qui ont toute l'apparence du bi-oxyde picramylique, c'est-à-dire de l'essence d'amandes amères régénérée.

Le picramyle a donné à l'analyse :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. .	93,18	93,32	14	93,334
Hydrogène.	6,66	6,66	12	6,666
	99,84	100,04		

14 vol. de vapeur de carbone et 12 vol. de gaz hydrogène se condensent en 1 1/2 volume de vapeur de picramyle, car :

Digitized by Google

$$\begin{array}{lr} 14 \text{ vol. de vapeur de carbone} & = 11,62314 \\ 12 \text{ vol. de gaz hydrogène.} & = 0,82560 \\ \hline & 12,44874 \\ \hline & \dfrac{12,44874}{1,5} = 8,299 \end{array}$$

nombre qui se rapproche, par conséquent, beaucoup de 8,4, qui a été obtenu par la méthode de M. *Dumas*.

M. *Laurent* a obtenu dans une expérience seulement 8,2 pour la densité de la vapeur du picramyle, et cela en suivant une méthode qu'il a imaginée, mais qui ne peut pas être aussi exacte que celle de M. *Dumas*. Par une erreur de calcul dans le poids des volumes, M. *Laurent* a obtenu, pour la densité de la vapeur théorique, le nombre 8,13, qui l'a déterminé à donner la préférence au résultat 8,2, auquel il est arrivé par sa propre méthode.

La densité du gaz de picramyle est si élevée, qu'elle prouve clairement que le picramyle ne peut pas être composé de C^7H^6, car ces 13 volumes auraient dû se condenser en 3/4 de volume. Il est, par conséquent, évident que le plus petit nombre d'atomes simples qu'il peut contenir est $C^{14}H^{12}$, ce qui s'accorde, du reste, bien avec la circonstance, connue de tout de monde, que le bi-oxyde picramylique (essence d'amandes amères) se convertit en 1 at. d'acide benzoïque hydraté, par l'absorption de 1 at. d'oxygène.

Chlorure picramylique (chlorure de stilbène, La.). Le picramyle fondu absorbe le chlore gazeux sans dégager au commencement de l'acide chlorhydrique, et il faut arrêter l'opération dès qu'il commence à s'en dégager; mais il est assez difficile de saisir ce moment, de sorte que le chlorure éprouve en général un commencement d'altération par le chlore avant que tout le picramyle soit converti en chlorure. On obtient dans cette opération quatre corps différents, dont deux sont des chlorures picramyliques isomériques, que M. *Laurent* distingue par α et β.

Le *chlorure* α est peu soluble dans l'éther et ne se dissout pas quand on traite la masse par l'éther; mais en reprenant le résidu par une quantité considérable d'éther bouillant il s'y dissout, et par une évaporation lente, dans un flacon mal bouché, il se dépose en petits prismes rectangulaires obliques, terminés par deux plans. A une chaleur convenable il sublime sans altération; il est insoluble dans l'eau et ne se dissout presque pas dans l'alcool bouillant. Une dissolution alcoolique de potasse bouillante le décompose. D'après l'analyse, il est composé de :

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	66,32	14	67,00
Hydrogène . . .	4,84	12	4,85
Chlore.	28,84	2	28,15

$= C^{14}H^{12}Cl$ ou $PkCl$.

Le *chlorure β* s'obtient de la dissolution éthérée qui a laissé le résidu insoluble du chlorure α, en la mélangeant avec de l'alcool et l'abandonnant à l'évaporation spontanée. Elle dépose deux espèces de cristaux, dont les uns sont des lames rectangulaires ou octogones transparentes, et dont les autres sont des lentilles opaques. On décante l'eau-mère, qui tient en dissolution un corps oléagineux, puis on trie les lames transparentes, qu'on soumet à une nouvelle cristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther. Elles se distinguent de celles du chlorure précédent par leur forme cristalline et leur solubilité dans l'alcool et l'éther ; mais elles possèdent exactement la même composition.

Bromure picramylique (bromure de stilbène, La.). On l'obtient en arrosant du picramyle réduit en poudre avec du brome, qui ne dégage que des traces d'acide bromhydrique ; il correspond à la modification α et ne se dissout ni dans l'alcool ni dans l'éther ; on le purifie par des lavages avec de l'alcool. Il contient $C^{14}H^{12}Br$, et se décompose par la distillation sèche.

CHLORURE STILBYLIQUE, CHLOSTILBASE. — Lorsqu'on traite le chlorure picramylique α par une dissolution alcoolique de potasse bouillante, il se forme, en vertu de la réaction de 1 at. de potasse sur 2 at. de chlorure picramylique, 1 at. de chlorure potassique, 1 at. d'eau et 1 at. du chlorure d'un nouveau radical, dont on peut représenter la composition par la réunion de 1 at. de picramyle avec 1 at. de $C^{14}H^{10}$, de telle façon que le nouveau radical est formé de $C^{28}H^{22}$ et est combiné avec 1 équivalent de chlore $C^{28}H^{22}Cl$. L'eau précipite ce corps de la dissolution alcoolique, sous la forme d'une huile qu'on peut distiller sans qu'elle s'altère ; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'analyse centésimale a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé
Carbone	77,0	28	78,56
Hydrogène . . .	5,3	22	5,15
Chlore.	17,7	2	16,49

L'analyse a donné 1,5 p. 100 de carbone de moins que la formule n'en exige, sans qu'on ait fait de nouvelles analyses pour arriver à un résultat plus exact ; mais M. *Laurent* a fait observer que l'essence d'amandes amères qui sert de matière première pour tous ces corps est une substance fort chère et qu'elle ne les produit qu'en petite quantité.

Digitized by Google

M. *Laurent* considère ce corps comme une espèce de radical ternaire auquel il donne le nom de *chlostilbase*. Lorsqu'on ne suit pas M. *Laurent* dans ses opinions théoriques, on ne peut pas non plus adopter les noms qui sont basés sur ces théories. Nous admettrons à la place l'existence d'un radical organique $=C^{28}H^{22}$, qui peut se combiner avec le chlore, le brome et l'oxygène, et nous l'appellerons *stilbyle;* nous désignerons en outre le chlorure qui nous occupe par *chlorure stilbylique* α, pour le distinguer du suivant.

Le *chlorure stilbylique* β s'obtient de la même manière que le précédent, au moyen du chlorure picramylique β; il est, comme le précédent, oléagineux et volatil. L'on n'a pas indiqué les différences de propriétés qui ont conduit à le désigner d'une manière différente du précédent.

Trichloride stilbylique (chlorure de chlostilbase, La.). Les lentilles blanches et opaques qui cristallisent avec le chlorure picramylique β sont du trichloride stilbylique. Il est un peu moins soluble dans l'éther que le chlorure picramylique, de sorte qu'on peut le délivrer de ce dernier par des cristallisations dans l'éther. Il fond à $+85°$, et est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	59,27	28	58,90
Hydrogène . . .	3,90	22	3,85
Chlore.	36,83	6	37,25

$=C^{28}H^{22}Cl^3$. Quand on le fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose en chlorure potassique et en un corps oléagineux contenant du chlore.

Chlorobromide stilbylique (bromure de chlostilbase, La.). On obtient cette combinaison en saturant du chlorure stilbylique par du brome ; 3 at. de chlorure se combinent avec 6 équivalents de brome et produisent $C^{28}H^{22}Cl^3+2C^{28}H^{22}Br^3$, qui représente une combinaison de 1 at. de trichloride avec 2 at. de tribromide stilbylique. Ce corps est solide, pulvérulent et peu soluble dans l'alcool et l'éther. Quand on le dissout dans l'éther bouillant il s'en dépose, par l'évaporation lente, en petits prismes hexagones. M. *Laurent* distingue la modification α et la modification β; mais la seule différence que ces modifications présentent est que la seconde ne produit que des cristaux confus. Par la distillation sèche il se décompose en acide bromhydrique et un nouveau corps qui cristallise en aiguilles.

Nitrite stilbylique. — Lorsqu'on fait bouillir le picramyle avec de l'acide nitrique, on obtient un corps jaune résineux qui, après les lavages convenables, a été analysé :

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	73,4	28	74,7
Hydrogène. . . .	4,8	22	4,9
Nitrogène	—	2	20,4
Oxygène.	—	4	

Le résultat de l'analyse s'écarte trop de celui du calcul pour que la formule puisse inspirer quelque confiance; le nitrogène n'a pas seulement été déterminé. Peut-être la formule pourrait-elle être $C^{28}H^{22}O + \dddot{N}$. M. *Laurent* appelle ce corps *nitrostilbase*.

Quand on prolonge l'action de l'acide nitrique, la composition de ce corps change, et M. *Laurent* prétend que chaque atome d'hydrogène déplacé est remplacé par $\dddot{N}$; il exprime la composition de la masse en proie à la modification par la formule $C^{28}H^{21}N^{3}O^{6}$, en faisant observer que l'action de l'acide nitrique n'est pas encore achevée. On voit, d'après cette formule, que 1/2 équivalent d'hydrogène a été remplacé par 1/2 équivalent de nitrogène, plus 2 at. d'oxygène, et dans la supposition que la réaction s'arrête avec la formation de $C^{28}H^{20}O^{2} + 2\dddot{N}$ ou $C^{28}\begin{matrix}H^{20}\\ \dddot{N}^{2}\end{matrix}$, M. *Laurent* appelle ce corps *nitrostilbèse*.

Acide nitrostilbique. — Lorsqu'on prolonge encore davantage l'action de l'acide nitrique sur le picramyle, l'acide nitrique dissout un nouveau produit que l'eau précipite sous forme d'une poudre jaune. L'eau ammoniacalisée extrait de cette poudre un acide, que l'acide nitrique précipite de cette dissolution. Cet acide est pulvérulent, faiblement jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool, et très soluble dans l'éther. Quand on le chauffe, il fond et produit un sublimé lamelleux. Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	54,70	28	55,08
Hydrogène. . .	4,60	22	3,58
Nitrogène. . . .	4,60	2	4,58
Oxygène. . . .	37,10	14	36,76

Il est évident que le calcul des atomes est inexact. M. *Laurent* ne peut pas commettre une erreur assez grande dans une analyse, pour obtenir une quantité d'hydrogène qui excède de 1/5 de la quantité totale celle que le calcul suppose; il est probable, en outre, que cette combinaison contient plusieurs atomes d'eau. M. *Laurent* a précipité le sel ammonique de cet acide par le nitrate argentique, et a obtenu dans le sel argentique 41 p. 100 d'argent, d'où il déduit par le calcul que 1 at. d'acide perd 2 équivalents d'hydrogène, et se combine avec 2 at. d'argent pour

Digitized by Google

former $2Ag+C^{28}H^{18}N^2O^{14}$. La composition de ce sel argentique serait représentée, d'après les idées ordinaires, par la formule $2\dot{A}g+C^{28}H^{18}O^7\dddot{N}$; mais le calcul prouve que l'analyse a fourni une quantité d'hydrogène beaucoup trop considérable pour que cette formule puisse être exacte. La formule de l'acide libre serait, sans cela, $2\dot{H}+C^{28}H^{18}O^7\dddot{N}$ ou bien $\dot{H}C^{28}H^{18}O^7+\dot{H}\dddot{N}$.

Acide stilbylique. — M. *Laurent* a obtenu le même corps cristallisé qui se forme quand on fait passer un courant de chlore humide dans l'essence d'amandes amères, en traitant l'essence par l'acide sulfurique fumant. L'analyse lui a donné le même résultat centésimal que M. *Liebig* a obtenu avec celui formé par le chlore ; mais il en a calculé une formule qui offre plus de vraisemblance, savoir :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	75,82	28	76,35
Hydrogène. . .	5,45	24	5,45
Oxygène. . . .	18,20	5	18,20

$=2C^{14}H^{12}+5O$. Il l'appelle en conséquence *suroxyde de stilbène* ou *acide stilbeux ;* mais il est probable que la formule ainsi que les noms sont inexacts, en ce qu'ils supposent que le radical qu'il contient est le stilbène ou le picramyle ; car, avec la potasse, il forme un corps oléagineux qui, à l'état sec, est composé de $C^{28}H^{22}O^4+\dot{K}$, et qui est par conséquent du stilbylate potassique. Le corps dont nous venons de reproduire l'analyse serait, d'après cela, $\dot{H}+C^{28}H^{22}O^4$, c'est-à-dire de l'acide stilbylique. M. *Laurent* envisage le sel comme un composé dans lequel un équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 at. de potassium.

Acide stilbésylique. — Lorsqu'on fait passer du chlore pendant plusieurs jours dans l'essence d'amandes amères jusqu'à ce qu'elle en soit saturée et qu'on chauffe la masse à la fin de l'opération, elle se prend ensuite, par le refroidissement, en une bouillie cristalline qu'on a fait égoutter dans un entonnoir dont le bec était bouché par des fragments de verre. Quand la masse a été égouttée, on l'a exprimée, puis on l'a traitée par un mélange d'alcool et d'éther qui a laissé un résidu qu'on a dissous ensuite dans l'éther bouillant, d'où il s'est déposé en cristaux distincts qui étaient des prismes à six ou dix pans, dont la forme fondamentale est le prisme rhomboïdal oblique, et qui sont terminés tantôt par deux faces, tantôt par une seule face. M. *Laurent* appelle ce corps *suroxyde de stilbèse* ou *acide stilbésieux*. Il fond à 145°, et si on le refroidit avant que le tout soit fondu, il cristallise en prismes ; mais quand on le chauffe jusqu'à ce qu'il se soit entièrement liquéfié, il reste liquide à la température ordinaire de l'at-

Digitized by Google

mosphère, et se durcit ensuite en formant une masse gommeuse et transparente; lorsqu'on chauffe de nouveau cette dernière, mais légèrement, elle forme, en se solidifiant, une masse de verrues opaques composées d'aiguilles. Il est peu soluble dans l'alcool froid et dans l'éther froid, mais les dissolutions rougissent le papier de tournesol. Quand on le soumet à la distillation sèche, il produit un corps oléagineux qui cristallise dans une forme différente en refroidissant. Il se dissout dans les alcalis; la dissolution alcoolique bouillante du sel ammonique produit avec le nitrate argentique un sel qui cristallise en écailles et qui contenait 48,7 p. 100 d'argent. L'acide est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	71,60	28	71,80
Hydrogène . . .	4,33	20	4.28
Oxygène. . . .	24,07	7	23,92

D'après la quantité d'argent que contient le sel argentique, la formule de l'acide doit être $2\dot{H}+C^{28}H^{16}O^{5}$, dans laquelle l'eau peut être remplacée par 2 at. d'oxyde argentique. Pour conserver la dérivation du nom de M. *Laurent*, nous pourrons l'appeler, jusqu'à nouvel ordre, acide stilbésylique.

Le mélange d'alcool et d'éther qui avait servi à la préparation du corps précédent, et qui ne dissolvait pas ce dernier, contenait de l'acide benzoïque et un autre corps cristallisable, qui se sont déposés par l'évaporation spontanée. Au moyen d'ammoniaque faible on a enlevé l'acide, et l'autre corps est resté sous forme de cristaux aciculaires brillants. Ce corps se comporte à la fusion comme le précédent, et cristallise aussi quand on chauffe la masse transparente. Par la distillation sèche, il produit un autre corps en aiguilles contournées. Il se dissout dans l'ammoniaque caustique bouillante, mais les acides ne produisent pas de précipité dans cette dissolution.

Sulfure ésylique. — Revenons maintenant aux produits de la distillation du sulfure picramylique. Nous avons vu que cette distillation fournit deux corps, dont le plus volatil est le picramyle et dont le moins volatil est une combinaison sulfurée. M. *Laurent* (1) a désigné cette dernière par *thionessale*, nous l'appellerons *sulfure ésylique*. Pour enlever complétement la picramyle qui l'accompagne, on le réduit en poudre fine, et on le traite à plusieurs reprises par de petites quantités d'éther qui dissolvent le picramyle, mais ne dissolvent presque pas le sulfure ésylique. On la dissout ensuite dans une plus grande quantité d'éther, ou, à défaut de ce dernier, dans de l'huile de naphte, qui le dissout à chaud encore mieux

(1) Revue scientif. et industr., XVI, 197.

Digitized by Google

que l'éther, et qui le dépose, par le refroidissement, en masse formée de petites aiguilles. Il fond à 178° et se prend, par le refroidissement, en masse composée d'aiguilles. La température peut baisser beaucoup au-dessous du point de fusion sans qu'il cristallise ; il se fige alors en masse transparente, qu'on peut faire cristalliser en la chauffant de nouveau légèrement et surtout en y introduisant quelques aiguilles cristallines. Quand on le chauffe plus fortement, il dégage une vapeur odorante, qui n'a rien de sulfuré, qui se laisse allumer, et qui brûle avec une flamme rougeâtre et fuligineuse. Il est presque insoluble dans l'alcool bouillant et ne se dissout qu'en très petite quantité dans l'éther bouillant. Le pétrole bouillant est le liquide qui le dissout le mieux. On peut le faire bouillir avec de l'alcool et de l'hydrate potassique sans qu'il se décompose. L'acide nitrique bouillant ne l'attaque que lentement et ne contient ensuite point d'acide sulfurique. Avec le brome il dégage de l'acide bromhydrique.

Quand on le mélange avec du salpêtre, du chlorate potassique et un grand excès de carbonate sodique, et qu'on chauffe, il déflagre en produisant une succession de détonations. Lorsqu'on fait cette expérience dans un long tube, les détonations se succèdent rapidement, pendant dix minutes. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	86,35	26	86,2
Hydrogène . . .	4,90	18	4,9
Soufre.	8,80	1	8,9

$= C^{26}H^{18} + S$. $C^{26}H^{18}$ représente donc ici le radical-*ésyle*.

Lorsqu'on traite le sulfure ésylique par du brome, la réaction est très vive ; il se dégage de l'acide bromhydrique en abondance, et le sulfure se convertit en un corps pulvérulent, qu'on peut laver avec de l'alcool, et qui ne se dissout que très peu dans l'éther et dans le pétrole. Il ne fond qu'à une température très élevée, et cristallise, par le refroidissement, en lames rhomboïdales. Il sublime sans altération. D'après une analyse dans laquelle M. *Laurent* a déterminé le carbone et l'hydrogène, il en a calculé la composition, la représente par $C^{26}H^{14}SBr^4$, et désigne ce corps par *bromethionessile*. On pourrait peut-être la représenter par $C^{26}H^{14}S^3 + 2C^{26}H^{14}Br^4$, c'est-à-dire 1 at. du sulfide, et 2 at. du bromide du radical $C^{26}H^{14}$, que nous pouvons essayer d'appeler *éryle*, en remplaçant *s* par la consonne qui la précède immédiatement dans l'alphabet. M. *Laurent* l'envisage comme du thionessale, dans lequel 4 at. d'hydrogène sont remplacés par 4 at. de brome qui jouent le rôle de l'hydrogène.

Lorsqu'on soumet le sulfure ésylique à l'ébullition prolongée avec de l'acide nitrique, il se convertit à la longue, sans donner lieu à de l'acide sulfurique dans la liqueur, en une croûte jaune, poreuse et cassante, que

Digitized by Google

M. *Laurent* appelle *nitréthionessile*. Ce corps est insoluble dans l'eau et dans l'alcool; l'éther bouillant en dissout une trace qui se précipite, par le refroidissement, en masse transparente. Quand on le chauffe plus fortement, il prend feu et laisse un charbon volumineux. Il n'est pas attaqué par une dissolution alcoolique de potasse. D'après l'analyse, il contient :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	57,9	26	57,5
Hydrogène. . . .	2,7	14	2,6
Nitrogène	10,5	4	10,3
Soufre	—	1	5,9
Oxygène.	—	8	23,7

M. *Laurent* l'envisage comme du thionessale dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de $\dddot{N}$ qui jouent le rôle de l'hydrogène. Il est évident que ce corps contient de l'éryle combiné avec du soufre, de l'oxygène et de l'acide nitreux; si nous désignons $C^{26}H^{14}$ par Er, on peut exprimer sa composition par $\dddot{E}r + 2\ \dddot{E}r\ \dddot{N}^3$, ce qui représente du nitrite de tritoxyde d'éryle sulfobasique.

Cripine. — Lorsqu'on laisse l'essence d'amandes amères pendant un certain temps en contact avec du sulfure ammonique et qu'on distille ensuite le mélange, on obtient en premier lieu de l'eau et du sulfure ammonique avec des matières oléagineuses liquides, et plus tard il passe des matières cristallisables. On sépare ensuite, autant que possible, les matières liquides de celles qui sont cristallisées.

Ces dernières contiennent du picramyle, du sulfure ésylique et de la lophine, substances qui ont été décrites dans ce qui précède, et de plus une nouvelle matière que M. *Laurent* appelle *picryle*. Ce nom doit être rejeté pour deux raisons : en premier lieu, parce que la terminaison *yle* désigne un radical et que ce corps n'en est pas un; et secondement, parce qu'il est tiré de πικρος, amer, tandis qu'il est complétement insipide. Je propose de l'appeler *cripine*, mot qui résulte du renversement des syllabes du premier et qui est un nom purement empirique et aussi dépourvu de signification que possible, attendu qu'il est impossible, pour le moment, de se rendre compte de sa composition rationnelle.

Quand on arrose avec de l'éther le produit cristallisé de la distillation, le picramyle et la cripine se dissolvent et laissent la lophine et le sulfure ésylique, qui y sont insolubles. La dissolution éthérée dépose la majeure partie du picramyle pendant le refroidissement et le reste par l'évaporation; on sépare alors la dissolution qu'on abandonne à l'évaporation spontanée. Elle laisse finalement un résidu épais et huileux, qui est rempli de grains cristallins de cripine. En agitant le résidu avec un peu d'éther,

Digitized by Google

l'huile se dissout, on décante rapidement la dissolution, et l'on obtient par l'évaporation encore quelques grains cristallins que l'on purifie de la même manière, tant que la dissolution dépose des grains cristallins par l'évaporation. Ces grains sont bruns; une seconde cristallisation dans l'éther les fournit d'une dimension un peu plus grande, mais encore colorés. Pour les obtenir à l'état incolore il faut les soumettre à des cristallisations réitérées dans un mélange d'alcool et d'éther.

La cripine cristallise en octaèdres dont la base n'est pas parfaitement rectangulaire et dont le sommet est remplacé par un plan, ainsi que deux des arêtes opposées de la base; de sorte que vus de côté ils paraissent être des prismes à huit pans aplatis et terminés par deux faces. Elle fond difficilement et se fige en masse transparente. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. Quand on la fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, elle ne s'altère pas; mais le potassium la décompose avec le concours de la chaleur, et l'éther en extrait ensuite un corps qui cristallise en lames rhomboïdales.

L'acide chromique convertit la cripine en une masse brune qui se dissout en partie dans l'éther; la partie insoluble sublime à une température élevée et se dépose en lames blanches. La cripine se combine facilement avec le chlore et le brome. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	80,80	42	80,80
Hydrogène . . .	4,59	28	4,50
Nitrogène . . .	4,76	2	4,50
Oxygène. . . .	10,85	4	10,20

La composition de ce corps doit-elle être représentée par $C^{42}H^{28}N^2+4O$ ou par $C^{42}H^{24}O^4+NH^2$? Cette question ne peut pas être décidée actuellement; mais il n'est guère possible qu'elle soit $C^{42}H^{28}O+\dot{\dot{N}}$ quand on réfléchit à la manière dont ce corps a été produit.

Le chlore et le brome se combinent avec la cripine, en dégageant un peu d'hydracide, et produisent des masses gommeuses insolubles dans l'eau et dans l'alcool, mais qui se dissolvent dans l'éther, d'où on peut les précipiter par l'alcool. Ces produits ont été analysés; mais le calcul a conduit à des fractions d'équivalents, qui prouvent que la réaction n'était pas achevée. Je ne reproduirai pas, par conséquent, les résultats numériques des analyses. La cripine, dans ces combinaisons, est combinée à une proportion du corps halogène plus considérable que celle qui correspond à l'hydrogène perdu.

Lorsqu'on traite la cripine par l'acide nitrique, elle se convertit en une masse résineuse qui se dissout sous l'influence d'une ébullition prolongée.

Digitized by Google

La dissolution dépose, pendant le refroidissement, une poudre cristalline d'un beau jaune; une addition d'eau, après le refroidissement, en précipite une nouvelle portion. Ce corps est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, et très soluble dans l'éther. Quand on le soumet à la distillation sèche, il détone. D'après l'analyse il renferme :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,80	42	56,30
Hydrogène . . .	2,37	22	2,45
Nitrogène . . .	12,60	8	12,50
Oxygène. . . .	28,23	16	28,75

$=C^{42}H^{22}O^{4}+4\dddot{N}$. M. *Laurent* l'envisage comme de la cripine dans laquelle 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par $3\dddot{N}$, et l'appelle *nitripicryle.*

Lorsqu'on compare la quantité d'hydrogène fourni par l'analyse avec celle que donne le calcul, on trouve que l'analyse n'en a pas donné assez; ce qui est rarement le cas. Si l'on admet la formule $C^{21}H^{10}O^{2}+2\dddot{N}$, la composition centésimale théorique serait, C=75,12 :

	Atomes.	Calcul.
Carbone.	21	56,543
Hydrogène.	10	2,224
Nitrogène	4	12,549
Oxygène.	8	28,674

et s'accorderait mieux avec le résultat de l'analyse. Ce corps serait, dans cette supposition, le nitrite du bioxyde du radical $C^{21}H^{10}$.

Amarone. — Lorsqu'on soumet à la distillation sèche le nitrure de benzoyle, $C^{14}H^{10}N^{2}$, qui résulte de l'action de l'ammoniaque liquide sur l'essence d'amandes amères brute (comparez la préparation de la lophine, p. 311), on obtient une petite quantité d'un liquide oléagineux, et dans le col et la partie supérieure de la cornue un sublimé de lophine et d'amarone. Pour les séparer on réduit la masse en poudre, on la lave avec de l'éther pour enlever l'huile; puis, pour extraire la lophine, on la fait bouillir dans de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique qu'on jette bouillante sur un filtre. L'amarone reste sur le filtre, où on la lave avec de l'alcool. Pour l'obtenir à l'état cristallisé, on la dissout dans un peu de pétrole bouillant, et on laisse refroidir; ensuite on fait bouillir le pétrole froid avec une nouvelle portion d'amarone, ce qui fournit de nouveaux cristaux. L'on perd ainsi moins de cette matière, parce qu'il en reste toujours une petite quantité en dissolution dans l'huile froide.

Digitized by Google

L'amarone cristallise en aiguilles fines, insipides et inodores ; elle fond à 233°, et se prend par le refroidissement en masse rayonnée, formée de longues aiguilles cristallines. Elle est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool, soit à froid, soit à chaud, d'où elle cristallise par le refroidissement. Elle se dissout dans l'acide sulfurique et lui communique une fort belle couleur rouge. Si la dissolution est placée de manière à pouvoir peu à peu absorber l'humidité de l'air, l'amarone s'en sépare à l'état cristallisé et la couleur disparaît. L'acide nitrique ne l'altère pas ; quand on porte à l'ébullition, il s'en dissout une petite quantité qui cristallise par le refroidissement. Elle ne se décompose pas lorsqu'on la fait bouillir avec de la potasse et de l'alcool.

D'après l'analyse, elle contient :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	88,36	32	88,46
Hydrogène. . .	5,16	22	5,07
Nitrogène . . .	6,48	2	6,47

Il paraît, d'après cela, qu'elle est le nitrure d'un radical binaire, $C^{32}H^{22}+N$; car, si elle était un radical ternaire, l'acide nitrique devrait la décomposer, ou tout au moins la convertir en un oxyde.

Quant à la dénomination amarone, je ferai observer, ainsi que je l'ai fait pour le picryle, qu'elle dérive du mot *amarus*, amer, tandis que ce corps ne jouit d'aucune propriété qui justifie cette dénomination.

Essence d'amandes amères avec acide cyanhydrique et cyanure mercurique. — M. *Vœlckel* (1) a observé que, lorsqu'on mélange de l'eau d'amandes amères avec de l'acide chlorhydrique et qu'on l'évapore à une température voisine, mais inférieure à 100°, il s'en sépare, à une certaine concentration, un corps huileux, jaunâtre, qu'on peut priver de l'acide chlorhydrique en excès, en l'agitant avec de l'eau, et de cette dernière en l'exposant sur de l'acide sulfurique dans le vide.

Cette huile a à peine de l'odeur et est d'une saveur amère ; elle est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, fournit des dissolutions neutres à l'égard du tournesol ; sa densité est 1,124. Quand on la chauffe dans un appareil distillatoire, elle dégage à 100° un peu d'essence d'amandes amères ; à 170° elle se partage en acide cyanhydrique et essence d'amandes amères. Avec une dissolution de potasse caustique, elle donne aussi lieu à de l'essence d'amandes amères ibre et à du cyanure potassique, qui reste en dissolution dans la liqueur.

(1) Pogg. Ann., LXII, 444.

Digitized by Google

Quand on la mélange avec de l'acide chlorhydrique concentré et qu'on évapore, elle produit du sel ammoniac et de l'acide amygdalique. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	71,98	16	72,41
Hydrogène . . .	5,34	14	5,25
Nitrogène . . .	11,01	2	10,51
Oxygène. . . .	11,67	2	12,03

par conséquent elle est formée de :

1 at. d'acide cyanhydrique. . . .	= 2C + 2N + 2H	
1 at. d'essence d'amandes amères .	= 14C + 12H + 2O	
	16C + 2N + 14H + 2O	

L'acide chlorhydrique concentré en réagissant sur 1 at. de cette combinaison et 4 at. d'eau, engendre 4 at. d'acide amygdalique $= C^{16}H^{14}O^{5} + \dot{H}$ et 1 at. d'ammoniaque.

M. *Prenleloup* (1) a produit une combinaison analogue au moyen de l'essence d'amandes amères et du cyanure mercurique. En évaporant ensemble 120 gr. d'eau de laurier-cerise, 1 gr. de cyanure mercurique et 1 gr. d'acide chlorhydrique concentré, il a obtenu un corps huileux qui se forme également en évaporant dans un bain d'eau salée 2 p. d'essence d'amandes amères, 1 p. de cyanure mercurique et 1 p. d'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que l'acide en soit chassé, et reprenant le résidu par l'eau, qui sépare la nouvelle combinaison. On ne l'obtient par aucune des méthodes que nous venons de mentionner, sans le concours de l'influence catalytique de l'acide chlorhydrique.

Cette huile est jaune comme l'essence de cannelle et a l'odeur de l'essence d'amandes amères; sa pesanteur spécifique est 1,1092; elle bout à 312° et distille sans altération; mais le produit de la distillation n'a pour densité que 1,0847, et se fige par le refroidissement, tandis qu'avant la distillation, elle ne se solidifiait pas même à — 12°. Elle se dissout dans 20 p. d'eau, dans beaucoup moins d'alcool et encore mieux dans l'éther, avec lequel elle se mélange en toutes proportions. Quand on l'agite avec du sel ammoniac, elle se décompose en essence d'amandes amères, qui est mise en liberté et en un sel double avec l'ammonium, qui reste en dissolution dans la liqueur. Une dissolution de sel marin n'en décompose que la portion qu'elle dissout.

Essence d'ognon. — M. *Wertheim* (2) a étudié, sous la direction de

(1) Journ. de Pharm. et de Chimie, VI, 49.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 289.

Digitized by Google

M. Redtenbacher, l'huile volatile d'*allium sativum*. Cette recherche a été dirigée par des principes exacts et un jugement sain qui ont fait surmonter les difficultés et les complications qui se sont présentées.

Les ognons, distillés avec de l'eau, ont donné, sur 100 livres, 3 à 4 onces d'huile qui est venue surnager à la surface, tandis qu'une autre partie restait mélangée avec l'eau, sous la forme d'un liquide laiteux. La majeure partie de l'essence d'ognon passe au commencement de la distillation. C'est une huile volatile d'un brun jaune foncé, plus pesante que l'eau, et qui possède l'odeur pénétrante et désagréable de l'ognon. Il est très difficile de purifier cette huile par la distillation avec l'eau, bien qu'elle requière plusieurs distillations. Quand on la distille seule, elle commence à changer de couleur à 140°, et devient jaune-brun foncé, puis brun très foncé. A 150° elle éprouve une décomposition qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur; elle répand des vapeurs qui ont une odeur fétide insupportable; il ne se condense pas trace d'huile d'ognon, et il reste dans la cornue une masse visqueuse d'un brun noir.

Pour éviter cette décomposition, on a distillé l'huile par la simple évaporation dans une cornue placée dans un bain d'eau salée, dont la température ne s'élevait qu'à quelques degrés au-dessus de 100°. L'huile se partageait néanmoins dans ce cas-ci en une partie plus volatile qui distillait la première, et en une autre moins volatile, qui passait plus tard. Ces deux huiles sont jaunes et limpides; la seconde est d'un jaune plus foncé; elles sont douées de l'odeur de l'ognon, mais moins nauséabonde que celle de l'huile brute. L'huile la plus volatile nage sur l'eau, l'autre tombe au fond de l'eau. La masse visqueuse, brun-foncé et puante qui reste dans la cornue, équivaut à peu près au 1/3 du poids de l'huile brute employée. Après cette opération l'huile est très peu soluble dans l'eau, mais elle se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther. Les acides étendus et les alcalis étendus ne l'altèrent pas; mais l'acide sulfurique concentré la dissout et en est coloré en rouge-pourpre foncé. L'eau fait disparaître cette couleur, et paraît en séparer l'huile inaltérée. Elle absorbe le gaz acide chlorhydrique sec avec avidité, et devient bleu-indigo foncé; mais cette couleur disparaît par l'évaporation ou quand on ajoute de l'eau. L'acide nitrique produit sur cette huile une réaction très vive qui est presque une explosion, et donne lieu à de l'acide oxalique et de l'acide sulfurique; la liqueur acide précipite des flocons jaunes quand on l'étend avec de l'eau. Les sels métalliques ne l'altèrent pas, mais elle se combine avec quelques uns d'entre eux, ainsi que nous le verrons plus bas.

L'analyse de cette huile a conduit constamment à des résultats variables pour le carbone et l'hydrogène, savoir, 55,4 p. 100 à 60,5 p. 100 de carbone, et 7,7 à 8,42 p. 100 d'hydrogène : cependant, dans chaque analyse en particulier, le carbone était à l'hydrogène dans le rapport de 6 at. de

Digitized by Google

carbone à 10 at. d'hydrogène. Le soufre a été déterminé au moyen de l'acide nitrique concentré ; dans ce but, l'huile a été introduite dans une petite ampoule de verre étirée en pointe mince, et cette dernière recourbée sur elle-même parallèlement à l'ampoule, puis placée dans l'acide. Il ne pouvait arriver de cette manière, par l'élévation de la température, qu'une très petite quantité d'huile à la fois dans l'acide, de sorte que la décomposition s'effectuait tranquillement et durait fort longtemps. Les quantités de soufre fournies par l'analyse variaient aussi entre elles, et en ajoutant le poids du soufre à celui du carbone et de l'hydrogène, on obtenait un nombre trop faible pour pouvoir être attribué à une perte inévitable ; de sorte qu'on a été conduit à admettre que l'huile contenait aussi de l'oxygène ; qu'elle est formée du radical C^6H^{10} combiné avec du soufre et avec de l'oxygène, et qu'elle est, par conséquent, un mélange d'oxyde et de sulfure, dont les proportions peuvent varier. L'on a ensuite essayé de détruire l'oxyde, en traitant par du potassium l'huile séchée sur du chlorure calcique, et l'on a parfaitement réussi. Il se dégageait des gaz inflammables en petite quantité, qui brûlaient avec une flamme bleue, et le potassium était ensuite enveloppé d'une masse résineuse. Quand le dégagement de gaz avait entièrement cessé, on décantait l'huile, qui ne s'altérait plus, et on la soumettait à une nouvelle distillation, qui la fournissait à l'état incolore, plus légère que l'eau, et avec l'odeur caractéristique de l'ognon.

L'examen de cette masse qui entourait le potassium a montré qu'elle contenait du sulfure potassique : or, comme l'huile, avant le traitement par le potassium, était jaune, et qu'une partie était plus pesante que l'eau, on en a conclu que l'huile d'ognon brute est un mélange de deux sulfures et d'un oxyde dont le radical est C^6H^{10} ; que le potassium réduit le sulfure supérieur à l'état de sulfure inférieur, et que l'oxyde en est détruit, conclusion qui a été confirmée par des expériences subséquentes. Le sulfure inférieur, qui constitue la majeure partie de l'huile d'ognon, a été analysé et a donné, C = 75,12 et S = 200,75 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	62 986	6	63,138
Hydrogène . . .	8,780	10	8,741
Soufre	27,230	1	28,121
	78,996		

$= C^6H^{10} + S$. M. *Wertheim* et M. *Redtenbacher* ont désigné le radical par *allyle*. Une lettre de plus ou de moins pourrait être indifférente : cependant le mot *alliyle* aurait été également facile à prononcer, et aurait été une dérivation plus exacte du nom de la bulbe allium. Cette huile est, par conséquent, du sulfure allylique.

Digitized by Google

Elle est incolore et volatile, réfracte fortement la lumière, et ne s'altère pas par la distillation, pourvu que, pendant l'ébullition, elle ne vienne pas en contact avec l'air. Quant à la pesanteur spécifique, on s'est borné à signaler qu'elle est plus légère que l'eau. Elle se dissout très peu dans l'eau, et facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle se comporte, à l'égard des alcalis et des acides, comme l'huile brute. Le potassium est sans action sur elle, et elle peut en être séparée par la distillation. Elle donne lieu à des combinaisons particulières avec le chlorure platinique et mercurique, et avec le nitrate-palladeux et argentique.

Ils n'ont pas décidé la question de savoir dans quel état cette huile est contenue dans l'ognon, si elle s'y trouve à l'état de ce sulfure inférieur, ou bien si elle est un mélange d'un oxyde et de deux sulfures, qui aurait pu être engendré, du reste, pendant la distillation de l'huile brute, dont une partie du sulfure allylique se serait oxydé aux dépens de l'air, tandis que le soufre se serait combiné avec l'autre partie, et aurait donné lieu au sulfure supérieur. Peut-être ne serait-il pas difficile d'acquérir quelque certitude à cet égard, en exposant le sulfure allylique sec ou humide à l'action de l'oxygène sur du mercure, et à des températures différentes, parce que le gaz oxygène serait absorbé jusqu'à ce qu'il se soit formé autant de sulfure supérieur qu'il s'en peut former. Il serait aussi très important de soumettre à un examen plus approfondi la masse à l'apparence résinifiée que laisse l'huile, après la distillation, à l'état isolé ou avec de l'eau, parce qu'il pourrait conduire à la connaissance de corps dont la composition serait intéressante.

Pour s'assurer de la présence d'un oxyde allylique dans l'huile brute, ils ont fait réagir du potassium pendant très peu de temps sur l'huile; la première réaction consistait en une sulfuration du potassium aux dépens du sulfure supérieur. Ils ont ensuite décanté l'huile et l'ont analysée. Tandis que l'huile brute contient à peine 60 p. 100 de carbone, ils en ont trouvé 64,73 à 65,17 p. 100 après cette opération qui avait enlevé l'excès de soufre, ce qui prouve qu'il restait ensuite un mélange d'oxyde avec le sulfure inférieur. En effet, en supposant que l'oxyde soit composé de $C^6H^{10}O$, il renferme 73,5 p. 100 de carbone. Dans ces analyses, le rapport du carbone à l'hydrogène était aussi de 6C à 10H.

Combinaison du sulfure allylique, 1° *avec le chlorure platinique.* Lorsqu'on mélange une dissolution alcoolique du sulfure avec une dissolution alcoolique de chlorure platinique, en ayant soin d'ajouter un petit excès de cette dernière, puis assez d'eau pour que le mélange commence à se troubler, et qu'on met le tout au repos, il se précipite peu à peu une poudre jaune qui ressemble au chlorure platinico-ammonique. Cette poudre ayant cessé de se former, on filtre; on la lave d'abord avec de l'al-

Digitized by Google

cool, puis avec de l'eau, dans laquelle elle est presque insoluble. Enfin, on l'a séchée à 100°, et soumise à l'analyse, qui a donné (1) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	17,87	24	17,95
Hydrogène. . .	2,86	40	2,47
Soufre.	18,29	9	17,85
Chlore.	13,04	6	13,09
Platine	48,50	4	48,64

Ces éléments peuvent être groupés au moyen de la formule : $PtCl^2+3PtS^2+C^6H^{10}Cl+3C^6H^{10}S$; mais il n'est pas facile de décider s'ils forment tous ensemble une seule et même combinaison, ou bien un mélange de deux combinaisons. M. *Wertheim* représente la composition de ce corps par la formule $(PtCl^2+C^6H^{10}Cl)+3(PtS^2+C^6H^{10}S)$. Je ferai encore observer la possibilité de deux sels sulfobasiques $= (PtCl^2+3PtS^2)+(C^6H^{10}Cl+3C^6H^{10}S)$.

Cette combinaison est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, bien qu'elle se maintienne en dissolution dans l'alcool dans lequel elle prend naissance. Toutefois la présence de l'alcool n'est pas indispensable pour sa formation, car elle se forme aussi dans l'eau, quoiqu'en moindre quantité, parce que le sulfure allylique est très peu soluble dans l'eau. Quand on la soumet à la distillation sèche, elle laisse un résidu de sulfure platinique à un si grand degré de porosité qu'il prend feu lorsqu'on le chauffe et brûle à la façon de l'amadou, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du platine métallique.

L'acide nitrique la dissout facilement et donne une dissolution qui contient du chlorure platinique et du sulfate platinique. L'acide chlorhydrique est sans action sur elle. Le sulfure ammonique la décompose facilement, mais il faut qu'il réagisse un certain temps pour que la décomposition soit complète. La combinaison jaune devient brun-kermès par cette opération ; tout le chlore est remplacé par du soufre et la partie insoluble est exempte de chlore. L'analyse de cette combinaison, séchée dans le vide, a conduit à la formule $C^6H^{10}S+PtS^2$. Je ne reproduirai pas les résultats numériques de l'analyse, parce qu'ils ne laissent aucun doute sur l'exactitude de cette formule. L'existence de cette combinaison vient à l'appui de la formule de M. *Wertheim* pour la combinaison précédente.

Lorsqu'on chauffe cette combinaison à 100°, elle perd 5,09 p. 100 de sulfure allylique, ou 1/6 de la quantité totale qu'elle contenait ; ensuite on peut porter la température à 140°, sans qu'elle éprouve aucun change-

(1) Ces résultats et ceux des analyses suivantes sont calculés d'après C = 75,84.

Digitized by Google

ment. Mais à 100° elle perd 10,16 p. 100 de sulfure allylique ou 1/3 de la quantité qu'elle contenait. Si, pour représenter ces différentes combinaisons par des formules, nous désignons C^6H^{10} par All, nous aurons entre 100° et 140° $\dot{A}ll^2\dddot{P}t3+3\dot{A}ll\dddot{P}t$, et à 160° $\dot{A}ll^2\dddot{P}t^3$. M. *Wertheim* a essayé de produire la combinaison de sulfure allylique avec le sulfure platinique au moyen de sulfure allylique et d'une dissolution de sulfure platinique dans le sulfure ammonique, mais il n'a pas réussi.

2° *Avec le chlorure mercurique.* Quand on mélange des dissolutions alcooliques concentrées de sulfure allylique et de chlorure mercurique, il se forme un précipité blanc abondant, qui augmente peu à peu, et particulièrement si l'on ajoute de l'eau de temps en temps. Ce précipité est formé de deux combinaisons, ou du moins il se laisse diviser en deux combinaisons distinctes, lorsqu'on le fait bouillir dans de l'alcool. L'une d'elles se dissout dans l'alcool, tandis que l'autre y est presque insoluble.

L'eau précipite la dissolution alcoolique, quand on en ajoute un grand excès. Le précipité est blanc et pulvérulent, mais n'a pas été examiné plus spécialement ; on s'est borné à reconnaître qu'il renferme beaucoup plus de mercure que la partie insoluble dans l'alcool, qui constitue la majeure partie du premier précipité.

La combinaison qui ne se dissout pas dans l'alcool, après les lavages convenables et la dessiccation, est une poudre blanche qui noircit aux rayons solaires ; elle est très peu soluble dans l'alcool et l'éther et insoluble dans l'eau. Quand on la chauffe à 100°, elle noircit, et répand à la fois l'odeur de l'essence d'ognon et de l'acide sulfureux. Soumise à la distillation sèche, elle produit un sublimé de mercure et de chlorure mercureux. Elle est composée de : $(\dot{A}ll\dddot{C}l+2Hg\dddot{C}l)+(\dot{A}ll+2\dot{H}g)$, ou bien de $(\dot{A}ll+\dot{A}ll\dddot{C}l)+2(\dot{H}g+Hg\dddot{C}l)$. Lorsqu'on traite cette combinaison par une dissolution étendue de potasse caustique, il s'en sépare de l'oxyde mercurique qui lui communique une couleur orange ; on peut ensuite enlever l'oxyde au moyen d'acide nitrique qui laisse un corps blanc que M. *Wertheim* suppose être $\dot{A}ll+2\dot{H}g$.

3° *Avec le nitrate palladeux.* La facilité avec laquelle le palladium est réduit à l'état métallique par l'alcool rend ce véhicule moins propre à la préparation d'une combinaison avec le sulfure allylique ; il faut en conséquence faire réagir une dissolution aqueuse de nitrate palladeux sur ce dernier. Il se forme peu à peu une poudre brun-kermès, qui ressemble exactement, quant à l'extérieur, à la combinaison avec le sulfure platinique. Elle est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther; après avoir été séchée à 100°, elle a conduit par l'analyse à la formule $\dot{A}ll^2\dddot{P}d^3$. A une température supé-

Digitized by Google

rieure à 100°, elle dégage du sulfure allylique, et plus tard elle prend feu, répand une odeur d'acide sulfureux, et laisse un résidu de palladium. Pour donner naissance à ce corps, 1 at. de sulfure allylique échange le soufre contre l'oxygène de 1 at. d'oxyde palladeux, d'où il résulte du sulfure palladeux et de l'oxyde allylique qui forme un sel double soluble avec l'acide nitrique et l'oxyde palladeux.

4° *Avec le nitrate argentique.* Lorsqu'on mélange une dissolution alcoolique de nitrate argentique avec du sulfure allylique, avec la précaution de ne pas ajouter un excès de ce dernier, il ne tarde pas à se précipiter du sulfure argentique noir; ce précipité augmente peu à peu, pendant qu'il se forme un précipité cristallin qui se mélange avec lui. Lorsque la précipitation n'augmente plus, on décante la liqueur qui est fortement acide, et l'on fait bouillir le précipité, qui actuellement est gris, dans l'eau ; on filtre la dissolution bouillante pour séparer le sulfure argentique, et on la met au repos à un endroit obscur. Elle dépose des prismes plats, brillants, incolores, disposés en éventail, qu'on lave ensuite avec de l'alcool, puis avec un peu d'eau, qu'on presse dans du papier joseph, et qu'on fait sécher dans l'obscurité à une douce chaleur ; après cette opération, on a une poudre blanche et brillante. Cette combinaison se dissout mieux dans l'eau que dans l'alcool et dans l'éther, et dans tous trois plus à chaud qu'à froid. Quand on la chauffe, elle déflagre en produisant de petites explosions, et laisse de l'argent métallique. L'acide chlorhydrique en sépare du chorure argentique, et l'on obtient une dissolution qui a une odeur particulière. L'acide nitrique la décompose d'une manière violente ; la liqueur ne renferme ensuite pas trace d'acide sulfurique.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	16,22	6	16,57
Hydrogène. . .	2,26	10	2,27
Nitrogène . . .	6,35	2	6,45
Oxygène. . . .	25,96	7	25,49
Argent	49,21	1	49,22

Si de ce résultat l'on retranche $\dot{A}g\dddot{N}$, il reste $C^6H^{10}O$, c'est-à-dire $\dot{A}ll$, de l'oxyde allylique. Cette combinaison est par conséquent un sel formé de $\dot{A}g\dddot{N} + \dot{A}ll$, dans lequel l'oxyde allylique y est combiné de la même manière que l'ammoniaque dans $\dot{A}g\dddot{N} + NH^3$: or, comme le sel argentique a une plus grande affinité pour l'ammoniaque que pour l'oxyde allylique, ce dernier en est séparé sous forme d'une huile, lorsqu'on dissout le sel dans un peu d'ammoniaque caustique. On peut reproduire

Digitized by Google

immédiatement le sel peu soluble, en traitant l'oxyde allylique par du nitrate argentique.

Oxyde allylique. — On peut obtenir cet oxyde plus facilement au moyen de l'huile brute, en mélangeant cette dernière en proportions convenables avec du nitrate argentique; le sel peu soluble se forme immédiatement en vertu de l'oxyde allylique qu'elle contient, et avant qu'il se forme du sulfure argentique. Si ensuite on décante l'huile et qu'on sépare le sel de la dissolution aqueuse, on peut mettre l'oxyde allylique en liberté au moyen de l'ammoniaque. L'oxyde allylique se rend à la surface du liquide, d'où on le retire pour le soumettre à la distillation, qui le livre à l'état d'une huile incolore, douée d'une odeur désagréable.

Il est à regretter que ce corps intéressant n'ait pas fait l'objet d'une étude plus approfondie, bien qu'il n'y ait aucun doute sur sa nature; mais pour compléter ce beau travail, il aurait fallu le soumettre à l'analyse et en déterminer les propriétés physiques, telles que le point d'ébullition, la densité à l'état liquide et à l'état gazeux (cette dernière aussi à l'égard du sulfure allylique). Quant à ses propriétés chimiques, on ne connaît pas la manière dont il se comporte à l'égard des acides, des sels métalliques, etc., etc. Il aurait aussi été important de préparer le sulfure allylique supérieur et de rechercher s'il ne se combine point avec les sulfobases. Espérons que ces lacunes seront remplies par un travail subséquent.

M. *Wertheim* a ajouté que le sulfure allylique produit avec le chlorure aurique et le chlorure palladeux des combinaisons analogues à la combinaison de platine; celle avec le chlorure aurique ne tarde pas à se décomposer en vertu de la réduction de l'or.

Lorsqu'on mélange du sulfure allylique avec une dissolution de nitrate argentique dans l'ammoniaque, on obtient de l'oxyde allylique, qui se rassemble à la surface en gouttes incolores et un précipité blanc, dont la couleur devient rapidement plus foncée. Si on le sépare immédiatement, qu'on le lave, qu'on le sèche et qu'on le soumette à la distillation sèche, il dégage du sulfure allylique et laisse un résidu de sulfure argentique. Le laisse-t-on au contraire dans la liqueur, alors le sulfure allylique se convertit en oxyde allylique, et il ne reste ensuite que du sulfure argentique pur et noir.

Essence de moutarde. — M. *Wertheim* (1) a examiné, en outre, si l'*erysimum alliaria*, qui à l'état frais a la même odeur que l'ognon, contient aussi de l'essence d'ognon. La racine n'a fourni toutefois que de l'essence de moutarde, qui a produit avec l'ammoniaque la combinaison cristallisée qu'on connaît. Lorsqu'on a distillé la plante fraîche avec de l'eau,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 52.

Digitized by Google

il ne s'est point séparé d'huile ; mais l'eau distillée possédait à un haut degré l'odeur d'ognon, d'où l'on a conclu qu'elle en contenait très probablement, bien que ce ne soit point démontré. On ne l'a malheureusement pas mélangée avec du chlorure platinique, qui aurait sans aucun doute amené quelque éclaircissement à cet égard. M. *Wertheim* fait observer, du reste, qu'il ne serait pas absurde de supposer que ces deux huiles fussent contenues dans la même plante, puisque les éléments de l'essence de moutarde = $C^8H^{10}N^2S^2$ peuvent être groupés de manière à représenter du rhodanure allylique :

1 at. d'allyle.	$= C^6H^{10}$
1 at. de rhodanogène . .	$= C^2 \quad N^2S^2$
	$C^8H^{10}N^2S^2$

Cette hypothèse présente une probabilité frappante. Il est grand dommage qu'on n'ait fait aucune expérience en vue d'en prouver l'exactitude, en distillant, par exemple, du sulfure allylique avec du rhodanure argentique, ou par quelque autre opération analogue, en traitant du rhodanure argentique par une combinaison d'oxyde allylique et de l'acide chlorhydrique, ou bien en traitant de l'oxyde allylique par de l'acide rhodanhydrique. Si cette expérience avait réussi, elle aurait couronné ce beau travail sur l'essence d'ognon (1).

M. *Will* (2), dans son excellent Mémoire sur l'essence de moutarde, dont j'ai déjà rendu compte au chapitre des bases végétales, a décrit la réaction qu'exerce une dissolution alcoolique d'hydrate potassique fondue sur cette huile. Ils se combinent ensemble avec une production de chaleur qui ne tarde pas à faire entrer la masse en ébullition, si l'on n'a pas soin de l'empêcher en refroidissant à l'extérieur et en n'ajoutant l'essence de moutarde que par très petites portions ; il ne se dégage aucun gaz, l'odeur piquante de l'huile disparaît et la liqueur acquiert une odeur d'ognon plus douce,

(1) M. *Gerhardt* (dans ses Comptes-rendus mensuels) a adopté cette idée sans faire la moindre allusion à M. *Wertheim* et à M. *Will*, qui l'ont émise avant lui. Il dit qu'il a distillé l'huile de moutarde sur du potassium (pourvu toutefois que cette donnée ne soit pas de la même nature que celle sur les produits de la distillation sèche des rhodanures, p. 73), qu'il a obtenu du sulfure allylique dans le produit de la distillation et un dépôt de rhodanure potassique dans l'huile. D'un autre côté, il n'a point trouvé de cyanure potassique dans le rhodanure potassique. Il a oublié de nous faire connaître d'où venait le soufre du sulfure allylique ; car si le potassium s'empare du rhodanogène de l'allyle, il ne reste point de soufre que ce dernier puisse entraîner à la distillation.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 30.

Digitized by Google

devient d'un rouge bleuâtre et dépose peu à peu une poudre cristalline qui, après les lavages convenables à l'alcool, s'est trouvée être du K C + 2H parfaitement pur.

En ajoutant beaucoup d'eau à la liqueur alcaline, séparée de la poudre par la décantation, elle est devenue laiteuse, et a précipité un corps huileux qui est d'autant moins coloré qu'on a plus complétement empêché la masse de s'échauffer pendant la préparation. On décante ensuite la dissolution jaunâtre et on lave l'huile avec de l'eau. Si l'huile est colorée, il faut la distiller sur une dissolution concentrée de sel marin ; quand on la distille seule, elle se décompose un peu et dégage de l'ammoniaque. L'huile douce a une odeur d'ognon douce et une saveur douceâtre qui n'a rien de brûlant. Sa pesanteur spécifique est 1,036 à 14°. Elle bout entre 215° et 118°. Elle produit des précipités dans des dissolutions alcooliques de chlorure mercurique et de chlorure platinique. Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'hydrate barytique, il se forme du sulfure barytique et une combinaison soluble de baryte avec une matière organique non volatile ; avec les sels plombiques et argentiques, elle précipite aussi des sulfures métalliques par l'ébullition. D'après l'analyse elle renferme, C = 75,0 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	50,35	28	50,70
Hydrogène. . . .	7,88	50	7,53
Nitrogène	12,30	6	12,96
Soufre.	20,50	4	19,41
Oxygène	8,97	4	9,40

On peut difficilement, dans l'état actuel des choses, représenter cette composition par une formule rationnelle proprement dite ; mais, à en juger par l'odeur d'ognon, il paraîtrait que cette huile renferme du sulfure allylique. On a obtenu des quantités de nitrogène différentes dans les différentes analyses, ce qui paraît être dû au dégagement inégal d'ammoniaque qui a lieu pendant la distillation. M. *Will* croit qu'il faut ajouter 1 équivalent d'ammoniaque aux éléments exposés plus haut et réduire le poids atomique de moitié = $C^{14}H^{23}N^{4}S^{2}O^{2}$.

Lorsqu'on évapore la dissolution potassique qu'on a décantée, elle dépose un sel potassique en cristaux rayonnés et souillés par un peu d'huile dont il a été question, et qu'on peut enlever au moyen de l'éther. Si l'on mélange la dissolution aqueuse de ce sel avec de l'acide acétique, elle se trouble et dépose une poudre qui ressemble à du soufre. Les sels métalliques y produisent des précipités qui ne tardent pas à se convertir en sulfures, et l'odeur piquante de l'essence de moutarde reparaît ensuite. Lorsqu'on emploie une dissolution du sel dans 200 p. d'eau, ou suffisamment étendue pour qu'elle ne soit pas troublée par l'acide acétique, on peut en pré-

Digitized by Google

cipiter la combinaison plombique sous forme d'une poudre jaune très divisée qui s'agglutine quand on l'agite. On décante la liqueur, on lave le précipité avec de l'eau froide, on l'exprime et on le sèche aussi rapidement que possible, dans le vide, sur de l'acide sulfurique ; même avec cette précaution, il perd sa belle couleur jaune-citron, et devient jaune-gris. Quand on le chauffe ensuite à 100° dans un tube, on obtient à l'autre extrémité des gouttes limpides d'essence de moutarde. D'après l'analyse, la combinaison plombique est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	19,72	8	20,33
Hydrogène . . .	2,66	12	2,54
Nitrogène . . .	5,01	2	5,96
Soufre	26,73	4	27,76
Plomb	45,20	1	44,80

Ces résultats ne conduisent à aucune formule rationnelle. M. *Will* considère cette combinaison de deux manières, ou comme un sel haloïde = $C^8H^{12}N^2S^4+Pb$, ou comme un sulfosel $C^8H^{12}N^2S^3+PbS$, dans lequel le sulfide serait composé de 1 at. d'essence de moutarde combiné avec 1 at. de sulfide hydrique. M. *Will* explique la décomposition de l'essence de moutarde par la potasse, en admettant que 6 at. d'essence de moutarde, 10 at. d'eau et 2 at. de potasse = 48C+80H+12N+12S+2K+12O, donnent :

1 at. du corps huileux	=	28C + 50H + 6N + 4S + 4O
1 at. d'ammoniaque	=	6H + 2N
4 at. d'acide carbonique	=	4C + 8O
2 at. du sel potassique	=	2K + 16C + 24H + 4N + 8S
		2K + 48C + 80H + 12N + 12S + 12O

M. *Will* a exposé des considérations très intéressantes sur l'essence de moutarde, sur les différentes manières d'envisager sa composition et sur la production des bases salifiables dont il a été question plus haut; en un mot, il a montré comment l'essence de moutarde se scinde dans ces différentes réactions; mais, comme cela me mènerait trop loin de les passer en revue, je suis obligé de renvoyer au Mémoire pour les détails.

Il a aussi examiné un corps jaune qui s'était déposé contre les parois d'un flacon dans lequel on avait conservé de l'essence de moutarde pendant trois ans. Il l'a lavé avec de l'éther, l'a dissous dans la potasse et l'en a précipité par l'acide acétique, qui ne le précipite pas complétement. Ce corps ressemblait au rhodanogène (sulfocyanogène); à l'analyse par combustion il a fourni :

Digitized by Google

Carbone.	28,60
Hydrogène	5,87
Nitrogène.	44,81
Soufre.	20,72

COUMARINE DANS L'ASPERULA ODORATA.—M. *Kosmann* (1) a examiné la matière odorante contenue dans l'*asperula odorata*, et a trouvé qu'elle est le même stéaroptène qu'on retire de la fève de Tonka. En traitant l'extrait alcoolique ou éthéré de la plante par l'eau bouillante, elle s'y dissolvait et s'obtenait par l'évaporation en cristaux verruqueux qui avaient l'odeur de la fève de Tonka. On n'a pas obtenu trace d'huile volatile en soumettant la plante à la distillation avec de l'eau.

ASARINE. — M. *Schmidt* (2) a fait des recherches sur l'asarine, dont il propose de changer le nom contre celui d'asarone.

Il a mis un grand soin dans la détermination cristallographique de toutes ses formes cristallines et à la recherche des causes qui peuvent influer sur les formes différentes qu'affectent les cristaux. La forme fondamentale appartient au système rhomboïdal droit ; il a décrit 5 formes secondaires qui en dérivent. L'analyse l'a conduit à la même composition centésimale que MM. *Blanchet* et *Sell* avaient trouvée avant lui; mais il en a déduit une autre formule ; savoir :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	69,37	20	69,407
Hydrogène . .	7,66	26	7,494
Oxygène . . .	22,97	5	23,099

La formule de MM. *Blanchet* et *Sell*, $C^8H^{11}O^2$, contient des nombres d'atomes d'hydrogène impairs et doit être doublée $C^{16}H^{22}O^4$. Comme l'asarine ne forme pas de combinaisons avec d'autres corps, il est évident qu'on ne peut pas décider laquelle de ces deux formules mérite la préférence ; mais M. *Schmidt* a réussi à substituer 2 équivalents d'hydrogène par 2 équivalents de chlore, et a obtenu un corps dans lequel la quantité de chlore, exprimée en centièmes, ne s'accorde pas avec le poids atomique d'après cette dernière formule, ce qui déciderait en faveur du calcul de M. *Schmidt*. Toutefois la quantité d'hydrogène que fournit l'analyse s'accorde mieux avec la formule de M. *Blanchet*.

M. *Schmidt* a trouvé que si l'on dissout de l'asarine dans de l'alcool presque anhydre et si l'on fait bouillir, la dissolution se colore peu à peu

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 393, et Journ. für pr. Chem., XXXIII, 53.

(2) L'Institut, n° 568, p. 383.

Digitized by Google

au bout de dix minutes et passe successivement du jaune à l'orange, puis au rouge. L'asarine se trouve, après cette opération, dans une autre modification isomérique, sans qu'il y ait de changement dans sa composition. Elle est privée de la faculté de cristalliser, de se volatiliser avec les vapeurs d'eau, et est devenue rouge. Elle éprouve la même modification lorsqu'on l'expose pendant longtemps à une température de 120°; quand on élève rapidement la température, elle supporte une chaleur beaucoup plus élevée sans éprouver de changement; de sorte que la permutation d'éléments, qui constitue la nouvelle modification, exige un certain temps pour s'effectuer.

L'asarine cristallisée se dissout facilement dans l'acide nitrique, tandis que l'asarine amorphe s'y dissout plus difficilement et le colore en rouge; toutes deux produisent de l'acide oxalique. L'acide chlorhydrique gazeux et l'acide sulfureux gazeux n'altèrent ni l'une ni l'autre.

Au contact du chlore elles dégagent toutes deux de l'acide chlorhydrique; au commencement de la réaction il y a production de chaleur. La combinaison qui en résulte contient toujours la modification amorphe et devient verte à la longue; elle est amorphe, ressemble à une résine verte, se détruit par la distillation sèche, est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool en le colorant en vert, et en est précipité par l'eau dans le même état amorphe dans lequel on l'obtient par l'évaporation de la dissolution alcoolique. L'analyse a conduit à la formule $C^{20}H^{22}Cl^{4}O^{5}$.

Hellénine. — M. *Gerhardt* (1) a de nouveau analysé le stéaroptène de la racine d'aunée, l'hellénine.

Dans le Rapport 1840, p. 217, j'ai mentionné une analyse de l'hellénine de M. *Gerhardt*, dans laquelle il avait obtenu 1 p. 100 de carbone de plus que M. *Dumas*.

En dernier lieu il l'a trouvée composée de :

	Trouvé.					At.	Calculé.
Carbone	76,4	76,4	76,2	76,8	76,5	21	76,8
Hydrogène . . .	8,5	8,5	8,8	8,7	8,8	28	8,5
Oxygène	15,1	15,1	15,0	14,5	14,7	3	14,7

Quand on traite l'hellénine par l'hydrate potassique fondu, elle dégage de l'hydrogène à 250°; si, ensuite, on dissout la masse dans l'eau et qu'on la précipite par l'acide chlorhydrique, on obtient des flocons jaunes qui s'agglutinent, qui se dissolvent dans l'ammoniaque, et s'en séparent de nouveau par l'évaporation.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore sec sur de l'hellénine chauffée

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 188.

Digitized by Google

au bain-marie, elle l'absorbe et dégage de l'acide chlorhydrique (Rapport 1840, p. 219). M. *Gerhardt* a changé la composition qu'il avait déduite précédemment par le calcul et représente maintenant cette combinaison par la formule $C^{21}H^{28}Cl^{4}O^{3}$. Je ferai ici la même observation que j'ai faite il y a cinq ans, c'est que cette formule est évidemment inexacte, puisqu'elle suppose que le chlore y est combiné avec de l'hellénine inaltérée. L'analyse a en outre fourni 1 p. 100 d'hydrogène de plus que la formule n'en exige.

Une nouvelle analyse du corps qui se forme lorsqu'on distille l'hellénine sur de l'acide phosphorique anhydre (Rapport 1840, p. 219) l'a conduit au résultat suivant :

	Trouvé.				At.	Calculé.
Carbone.	89,5	89,0	89,8	89,0	19	89,8
Hydrogène	10,3	10,4	10,1	10,1	26	10,2

Il a trouvé cette fois-ci que l'acide phosphorique ne se borne pas à enlever à l'hellénine 3 at. d'eau, mais qu'il dégage aussi de l'oxyde carbonique. Il a désigné ce nouveau corps par *hellénène*.

Acide sulfhellénique. — M. *Gerhardt* a observé que l'acide sulfurique fumant n'attaque pas l'hellénine à froid ; mais, à une douce chaleur, il la dissout et se colore en brun-rouge. Lorsqu'on étend cette dissolution avec de l'eau et qu'on la sature ensuite avec du carbonate barytique, il se forme un sel barytique très soluble, du sulfhellénate barytique, qu'on ne peut pas obtenir en cristaux distincts, dont la saveur est amère, et qui ne se décompose pas par l'ébullition. Quant à l'analyse de cette combinaison, il s'est borné à déterminer l'hydrogène et la baryte et a trouvé ensuite par le calcul, d'après les règles qu'il a énoncées dans son *Précis de chimie organique*, t. I. p. 102, dont il a été question plus haut, que ce sel est composé de 1 at. d'acide sulfurique et de 1 atome d'une base composée, formée de 1 at. de barium, 19 at. de carbone et 25 at. d'hydrogène, sans oxygène $= C^{19}H^{25}Ba + \dddot{S}$.

Lorsqu'on compare la méthode analytique avec la probabilité des formules que le calcul fournit en suivant les règles de M. *Gerhardt*, on peut se faire une idée de la valeur réelle des nouveaux coryphées de la chimie organique, qui, pour nous servir des propres termes de M. *Gerhardt* (1) : « marchent avec assurance dans une voie nouvelle, qui leur procure d'amples moissons de découvertes. »

Stéaroptène acre des figues. — M. *Landerer* (2) a traité l'écorce laiteuse de 400 figues fraîches par 30 onces d'alcool anhydre à une douce

(1) Comptes-rendus mensuels, p. 64.
(2) Buchner's Rep. Z. R., xxxiv, 70.

Digitized by Google

chaleur, et a séparé 8 onces d'alcool de l'extrait par la distillation. Le résidu dans la cornue avait une saveur âcre et produisait une inflammation sur la peau. En exposant le résidu au froid produit par un mélange de glace et de sel marin, il a obtenu des cristaux déliés dont le poids montait à 3 1/4 grains. Ces cristaux étaient très fusibles, se volatilisaient sans résidu, s'enflammaient à 62° et brûlaient en répandant une odeur excessivement piquante et en laissant un résidu de charbon. L'éther les dissolvait facilement ainsi que les huiles grasses et une dissolution de potasse caustique. L'acide nitrique leur communiquait une couleur rouge.

Il n'est point dit dans le Mémoire si l'alcool qui avait été refroidi contenait encore de ce stéaroptène après avoir déposé ces 3 1/4 grains.

CAMPHRE PRODUIT ARTIFICIELLEMENT. — M. *Dœpping* (1) a remarqué dans les expériences qu'il a faites en vue de préparer de l'acide succinique au moyen de succin et d'acide nitrique (p. 260), que l'acide nitrique qui passe à la distillation répand une forte odeur de camphre, après avoir été neutralisé exactement par de la potasse caustique, et que si on l'agite avec de l'éther, ce dernier extrait du camphre qui cristallise par l'évaporation et qui est parfaitement identique à celui du laurus camphora.

RÉSINES. — *Résine animée et résine dammara.* — M. *Guibourt* (2) a cherché à éclaircir les idées sur les résines qui se trouvent dans le commerce sous le nom de résine animé et de résine dammara. Outre la résine animé ordinaire d'hymenæa courbaril, il s'en trouve une autre d'hymenæa verrucosa qui croît à Madagascar et qu'on appelle aussi dans le commerce copal dur ; une troisième espèce, moins ordinaire, provient, à ce qu'il paraît, d'icica heptaphylla guianensis ou decandra.

Voici les résines dammara dont il a fait l'énumération : *dammar puti* ou dammar batu, d'une espèce inconnue de dammara ou d'unona ; *dammar aromatique*, aussi d'une espèce inconnue ; *dammar peu aromatique* et *dammar austral*, de dammara ou unona australis de la Nouvelle-Zélande, appelée par les Anglais resine cowdie (la première paraît ne pas être autre chose que la seconde qui a été conservée pendant longtemps) ; *dammar selan*, de dammara selanica. On l'appelle aussi *dammar friable*.

On les distingue les unes des autres par leur solubilité dans les véhicules suivants, qui extraient de chacune de ces résines une quantité qui est exprimée en centièmes au-dessous du véhicule :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 353.
(2) Revue scientif. et industr., XVI, 177.

Digitized by Google

	Alcool de 92 p. 100.	Ether.	Essence de térébenth.
Animé (copal dur)	65,71	60,83	111
Animé ordinaire.	43,53	27,50	76
Dammar aromatique	3,00	0,00	93
Dammar austral.	43,33	36,66	80
Dammar peu aromatique	37,00	17,00	87
Dammar selan ou friable	20,86	2,00	0

Les nombres qui se trouvent dans la colonne au-dessous de l'essence de térébenthine sont trop forts parce qu'on ne peut pas chasser entièrement la térébenthine par l'évaporation.

Résine de jalap. — M. *Kayser* (1) a publié un travail instructif sur la résine de jalap. Il a commencé par faire remarquer qu'on rencontre dans le commerce deux espèces de racines de jalap. L'une d'elles a été connue de tout temps et se présente sous forme de tubercules plus ou moins grands, d'ipomæa schiedana, qui croît sur le versant oriental des Cordilières, dans le Mexique; l'autre constitue des racines allongées qui ont quelquefois 3 pouces de longueur, qu'on appelle *stipitas jalappæ*. Elles proviennent d'ipomæa orizabensis, qui croît aux environs de la ville d'Orizabu, dans le Mexique. Elles contiennent l'une et l'autre environ 10 p. 100 de résine.

Il a étudié plus spécialement la résine d'Ipomæa schiedana. La racine a été traitée par de l'alcool à 80 p. 100, la dissolution mélangée avec de l'eau et l'alcool séparé par la distillation. On a ensuite fait bouillir la résine avec de l'eau pure tant que celle-ci se chargeait de substances solubles ; puis on l'a redissoute dans de l'alcool de la même force et on l'a fait digérer avec du charbon animal, jusqu'à ce que la couleur en soit devenue jaune de vin clair. Cela posé, on a filtré, rajouté de l'eau et séparé l'alcool par la distillation. La résine qu'on a obtenue après cette opération était d'un jaune pâle et avait la consistance de la térébenthine de Venise. On l'a soumise une seconde fois à l'ébullition avec l'eau qui en a extrait un peu de résine, et après la dessiccation elle était d'un blanc jaunâtre, fragile et cassante, et possédait l'odeur connue du jalap.

Rhodéorétine. — Lorsqu'on traite cette résine par l'éther, ce dernier en dissout et se colore en jaune; on peut, avec de nouvelles portions d'éther, enlever toute la matière colorante, et ensuite pour être plus sûr de la pureté du résidu, on le redissout dans un peu d'alcool et on l'en précipite par l'éther, ce qui exige une quantité considérable d'éther. La résine qu'on sépare par cette opération est incolore et transparente, de sorte que lorsqu'elle est étendue en lames minces sur du verre on ne l'aperçoit pas.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 81.

Digitized by Google

Elle se réduit facilement dans le mortier en une poudre blanche, insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais très soluble dans l'alcool. La dissolution a une réaction acide faible, et la résine précipitée par l'eau se dissout facilement dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique. Une des propriétés caractéristiques de cette résine est de se dissoudre dans l'acide sulfurique concentré, en produisant une dissolution d'un beau rouge pourpre, qui passe bientôt après au brun et dépose une matière foncée.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	56,49	56.35	42	56,66
Hydrogène	7,94	7,89	70	7,78
Oxygène.	35,57	35,76	20	35,56

M. *Kayser* a appelé cette résine *rhodéorétine* (1), nom qui fait allusion à la propriété de cette résine de devenir rouge au contact de l'acide sulfurique.

ACIDE RHODÉORÉTINIQUE. — La réaction des bases salifiables sur cette résine est très remarquable. Quand elle est sèche, elle ne se dissout pas à froid dans la potasse ni dans l'ammoniaque, mais bien avec le concours de l'ébullition; et une fois dissoute, elle n'en est plus précipitée par les acides. La dissolution alcoolique de cette résine peut être portée à l'ébullition avec de la chaux, de la baryte, de l'oxyde plombique, et plusieurs autres bases insolubles, sans que la base se combine avec la résine, et sans que la dissolution de la résine dissolve la base. Cette particularité est due à ce que la résine, sous l'influence de la potasse, se combine avec les éléments de 1 atome d'eau, et passe à l'état d'un acide faible, soluble dans

(1) Je prends la liberté, à cette occasion, de faire remarquer quelle complication on introduirait dans la nomenclature si l'on voulait désigner toutes les innombrables résines par des noms particuliers. Nous possédons un moyen si facile d'éviter cet inconvénient en ajoutant α, β, γ, etc., etc., au nom général d'une résine formée du mélange de plusieurs, ou de la plante dont on tire plusieurs résines ; de cette manière on les distingue facilement, l'on ne surcharge pas la mémoire de noms, et sous cette dénomination, on peut aisément les rechercher dans les livres, si on les a oubliées. Si, lorsque dans la chimie organique nous formons des noms nouveaux, nous oublions d'introduire quelque chose qui vienne en aide à la mémoire, la science se compliquera tellement pendant son développement progressif, qu'aucune mémoire ne sera maître de la langue chimique ; il suffit donc, pour prévenir cette complication, de ne pas perdre de vue la recommandation que je viens de faire lorsqu'on établit des noms nouveaux. Je désignerai, en conséquence, la rhodéorétine par *résine alpha de jalap*, et celle qui est soluble dans l'éther par *résine béta de jalap*.

Digitized by Google

l'eau, auquel il a donné le nom de *hydrorhodéorétine*, que nous désignerons par *acide rhodéorétinique*, qui est un nom plus euphonique.

Pour obtenir cet acide, il dissout la rhodéorétine dans une dissolution bouillante de carbonate potassique, évapore la dissolution jaune à siccité, sépare le sel du carbonate potassique par l'alcool anhydre, chasse l'alcool par l'évaporation, redissout le résidu dans de l'eau, précipite la dissolution par de l'acétate plombique basique, lave le précipité et le décompose enfin dans de l'eau, par un courant d'hydrogène sulfuré. La dissolution filtrée est incolore et laisse l'acide, après l'évaporation, sous forme d'une masse résineuse brunâtre, cassante, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther. Elle est inodore et a une saveur amère. A 100°, elle s'agglutine; à une température un peu plus élevée, elle fond, se réduit en un liquide jaune, qui s'enflamme à une température plus élevée, qui brûle avec une flamme fuligineuse, et qui laisse un résidu de charbon. La dissolution aqueuse de cet acide rougit le papier de tournesol, forme avec la plupart des bases des sels neutres solubles, mais précipite l'eau de Goulard. Avec l'acide sulfurique, il produit la réaction caractéristique de la rhodéorétine. L'analyse élémentaire a conduit aux résultats suivants :

	Acide libre.	A. dans les sels.	At.	Calculé.
Carbone.	55,16	55,23	42	55,54
Hydrogène . . .	8,39	7,98	72	7,83
Oxygène	36,45	36,79	21	36,63

Il est probable que $C^{42}H^{72}O^{21}$ sature 1 at. de base, bien que cela n'ait pas été le cas pour aucun des sels que M. *Kayser* a examinés : le sel potassique contenait 1 at. de base et 3 at. d'acide, le sel barytique 1 at. de base et 2 at. d'acide, et le sel plombique 1 at. d'acide et 2 at. d'oxyde plombique; mais cela provenait de la méthode qui a été suivie pour les préparer. L'on a préparé le sel potassique en faisant bouillir la rhodéorétine avec du carbonate potassique : or, l'affinité de l'acide carbonique s'opposait à la saturation de l'acide faible. Quant au sel barytique, on a sursaturé l'acide par de l'hydrate barytique, et précipité l'excès de ce dernier par l'acide carbonique; et, pour le sel plombique, on a précipité le sel potassique ou ammonique par l'eau de Goulard. Il paraîtrait, d'après cela, que M. *Kayser* n'a nullement cherché à se procurer des combinaisons à l'état de neutralité exact.

Le *sel potassique*, avec 3 at. d'acide, laisse, après l'évaporation, une masse blanc-jaunâtre, très soluble dans l'eau et dans l'alcool. La dissolution aqueuse a une saveur amère et une odeur de coings. Il fond à 105°, et brûle avec flamme quand on l'allume.

Le *sel ammonique* est aussi amorphe.

Digitized by Google

Le *sel barytique*, avec 2 at. d'acide, est amorphe, presque blanc, soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, mais pas dans l'alcool anhydre, qui le précipite d'une dissolution aqueuse concentrée. Il fond à 105°.

Le *sel plombique*, avec 2 at. de base, est un précipité blanc floconneux, qui se dissout un peu pendant le lavage.

Lorsqu'on sature une dissolution alcoolique de rhodéorétine par du gaz acide chlorhydrique, elle devient orange foncé. Au bout de dix jours de repos, elle était devenue si foncée, qu'elle en était opaque. En l'agitant avec de l'éther, celui-ci en a extrait un corps oléagineux et visqueux d'un jaune-brun foncé, d'une odeur qui n'était pas désagréable, qui était neutre, et dont le point d'ébullition était très élevé. La potasse caustique bouillante et l'acide sulfurique concentré étaient sans action sur lui. Il l'a désigné par *rhodéorétinol*, et l'a trouvé composé de :

Carbone	66,95
Hydrogène	10,67
Oxygène	22,38

La liqueur acide, qui avait été traitée par l'éther, a été ensuite saturée par du carbonate plombique, évaporée à siccité, et le résidu repris par l'alcool anhydre, qui en a extrait du sucre de raisin, de sorte que la résine se scinde sous l'influence de l'acide chlorhydrique en rhodéorétinol et sucre de raisin. Si, de 1 at. de la résine, on retranche 1 at. de sucre de raisin, $= C^{12}H^{24}O^{12}$, il reste ;

	At.	Calculé.
Carbone	30	67,51
Hydrogène	46	8,53
Oxygène.	8	23,96

ce qui, d'après M. *Kayser*, représente la véritable composition du rhodéorétinol. L'acide rhodéorétinique produit le même résultat avec l'acide chlorhydrique.

Résine bêta de jalap. — La résine soluble dans l'éther s'obtient sous la forme d'une masse huileuse brunâtre, après la séparation de l'éther par la distillation. Lorsqu'on la redissout dans l'alcool et qu'on l'en précipite par l'eau, elle présente les propriétés suivantes : elle est molle, résineuse, brunâtre, et rougit le tournesol ; la saveur en est mordicante et très âcre, et l'odeur rappelle celle de la racine de jalap ; elle ne durcit pas à l'air, ni même au bout de plusieurs mois, et ne cristallise ni dans l'alcool ni dans l'eau ; mais, en la recouvrant d'une couche d'eau et la laissant en repos pendant plusieurs mois, elle s'est convertie en une masse de cristaux prismatiques butyreux. Quand on l'allume, elle brûle avec

Digitized by Google

une flamme claire et répand une odeur âcre désagréable. Elle ne se dissout ni dans l'acide nitrique, ni dans l'acide chlorhydrique, ni dans l'acide acétique, ni même avec le concours de l'ébullition. En revanche, elle se dissout aisément dans les alcalis, et en est précipitée par les acides. Une dissolution alcoolique d'acétate plombique produit un précipité jaune dans une dissolution alcoolique de cette résine.

Résine d'ipomœa orizabensis. — M. *Kayser* a extrait la résine de l'autre espèce de racine de jalap, *stipites jalappæ*, en la traitant comme la précédente, dont elle diffère en ce qu'elle se dissout complétement dans l'éther et donne une dissolution limpide et incolore. Elle rougit le papier de tournesol, se dissout dans les alcalis caustiques et carbonatés, et en est précipitée par les acides sous forme de flocons blancs. Avec l'acide sulfurique elle donne lieu à la même réaction caractéristique que la rhodéorétine, ce qui l'a conduit à lui donner le nom de *pararhodéorétine;* elle est inodore, insipide, cassante, et se laisse facilement réduire en poudre. Elle fond à une température peu élevée, brûle avec une flamme fuligineuse, et laisse un résidu de charbon qui disparaît complétement à la longue. D'après l'analyse elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	58,64	42	58,88
Hydrogène. . . .	8,13	68	7,84
Oxygène	33,23	18	33,28

Elle renferme, par conséquent, 1 équivalent d'hydrogène et 2 at. d'oxygène de moins que la rhodéorétine.

La jalappine de MM. *Buchner* et *Herberger* (Rapport 1832, p. 250, éd. s.) qui, selon eux, était une résine basique, n'est autre chose que de la rhodéorétine.

M. *Kayser* attire l'attention sur la réaction de l'acide sulfurique, sur les résines de jalap, comme une preuve de leur pureté. On met une petite quantité de la résine pulvérisée sur un verre de montre et on l'arrose avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Si la résine est pure, elle s'y dissout en huit à dix minutes et lui communique une couleur rouge carmin; au bout de quelques heures seulement il s'en sépare une résine brune et visqueuse. M. *Kayser* a fait le même essai sur plusieurs autres résines, et aucune d'elles n'a présenté cette réaction.

Résine de maynas ou de calophyllum. — M. *Lévy* (1) a examiné la résine de calophyllum caloba, arbre qui croît dans le district de Maynas en Amérique, d'où lui est venu le nom de résine de Maynas. Elle ressemble quant à l'extérieur à toutes les autres résines; mais sa dissolution alcoo-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 380.

Digitized by Google

lique bouillante dépose, par un refroidissement très lent, des prismes carrés obliques, jaunes et transparents. Elle est composée de :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	67,59	67,22	14	67,2
Hydrogène .	7,25	7,31	18	7,2
Oxygène . .	25,16	25,47	4	25,6

$=C^{14}H^{18}O^{4}$. Cette résine jouit de propriétés électro-négatives ; elle se dissout aisément dans les alcalis ; la dissolution ammoniacale ne met pas la résine en liberté par l'évaporation. M. *Lévy* a essayé de se procurer pour l'analyse la combinaison argentique, en précipitant la dissolution ammoniacale, privée de l'excès d'ammoniaque, par du nitrate argentique ; mais il a obtenu constamment des degrés de saturation différents, de sorte qu'il n'a pas pu déterminer de cette manière la composition atomique. La pesanteur spécifique de cette résine est 1,12 ; elle fond à 105°, mais ne se solidifie, par le refroidissement, qu'à 90°, et devient opaque. Elle se détruit par la distillation sèche et est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'acide sulfurique la dissout à froid en se colorant en rouge, et l'eau en précipite la résine inaltérée. Elle se dissout également à froid dans l'acide acétique. Lorsqu'on la soumet à la distillation avec de l'acide nitrique de 1,30 D, elle produit beaucoup d'acide butyrique, qui passe avec l'acide nitrique, et il reste dans la cornue une liqueur acide qui contient de l'acide oxalique et un autre acide cristallisable, qui ne précipite pas les sels calciques, mais dont la nature n'a pas encore été déterminée. Avec l'acide nitrique fumant elle produit un autre corps acide. Si l'on précipite la liqueur par l'eau, on obtient dans la dissolution, outre l'acide nitrique, un acide nitrique copulé qui, après l'évaporation du précédent, forme un sirop incristallisable, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Résines de la racine de rhubarbe. — M. *Dœpping* (1), de concert avec M. *Schlossberger*, a examiné les éléments, solubles dans l'alcool, de la racine de rhubarbe, et en a isolé trois résines différentes qu'il a désignées par *aporétine*, *phaïorétine* et *érythrorétine*.

La racine de rhubarbe pulvérisée a été épuisée par de l'alcool à 80 p. 100 tant que ce dernier jaunissait. Après avoir séparé l'alcool par la distillation, on a desséché le résidu au bain-marie, puis on l'a redissous dans la plus petite quantité possible d'alcool à 80 p. 100 et précipité la dissolution par l'éther. Le précipité ayant été lavé avec de l'éther et exprimé, a été repris par de l'alcool à 80 p. 100, qui a dissous une résine et a laissé une autre résine électro-négative insoluble, qui est l'aporétine.

Résine-gamma de rhubarbe, aporétine. — Cette résine est brune,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 196.

Digitized by Google

peu soluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude, dans l'alcool chaud et dans l'éther ; mais elle se dissout bien dans la potasse et l'ammoniaque en les colorant en brun ; les acides la précipitent de ces dissolutions en flocons bruns, qui ressemblent à un apothème, d'où lui vient le nom d'aporétine. Ces flocons se réduisent par la dessiccation en une masse noire brillante, qui se laisse facilement pulvériser. Quand on la chauffe elle se décompose sans fondre. Elle est composée de, C=75,84 :

Carbone	58,89
Hydrogène	4,35
Oxygène	36,76

L'on a eu trop peu de cette résine à disposer pour pouvoir en déterminer la capacité de saturation. L'analogie de composition qu'elle présente avec la suivante semble indiquer qu'elle est une combinaison de celle-ci avec un corps congénère avec l'ulmine ou l'humine, qui est la cause de la couleur brune et de sa faible solubilité dans l'alcool ; circonstance à laquelle il semble avoir voulu faire allusion dans le nom qu'il lui a donné. Peut-être est-elle une combinaison engendrée par l'opération nécessaire à sa préparation.

Résine bêta de rhubarbe, phaïorétine. — La résine soluble dans l'alcool, que l'éther sépare en même temps que l'aporétine, est la phaïorétine ; on l'obtient par l'évaporation de l'alcool ou en la précipitant par l'eau, d'une couleur jaune pur. Quand elle est sèche, elle est d'un jaune brun (d'où lui vient son nom, de φαιος, jaune-brun), et se laisse aisément réduire en poudre. Elle a une saveur toute différente de celle de la rhubarbe. Elle fond facilement. Sous l'influence de la chaleur, elle dégage, avant de se décomposer, une odeur de rhubarbe et des vapeurs jaunes, qui semblent toutefois être dues à la présence de la matière colorante jaune et volatile de la rhubarbe, dont il sera question plus loin. Après la calcination elle laisse une trace de cendres. Elle est très peu soluble dans l'eau et dans l'éther, et très soluble dans l'alcool. Avec l'acide sulfurique et l'acide acétique elle produit des dissolutions jaunes, d'où l'eau la sépare sous forme de précipités jaunes. Les alcalis la dissolvent facilement en se colorant en brun-rouge, et les acides la précipitent en flocons jaunes. L'acétate plombique produit dans la dissolution ammoniacale un précipité rouge-violet, qu'on n'a pas pu obtenir d'une composition constante. Cette combinaison séchée à 100° a cependant permis, au moyen de l'analyse par combustion, de faire une comparaison entre la composition de la résine libre et de celle qui est combinée avec l'oxyde plombique. Voici les résultats de l'analyse :

Digitized by Google

	Résine libre.	R. combinée à l'oxyde plombique.	At.	Calculé.
Carbone . . .	58,89	59,86	16	60,27
Hydrogène . .	4,35	5,15	16	4,95
Oxygène. . .	36,76	34,99	7	34,46

Il faut, évidemment, se contenter de cette composition tant qu'on ne réussit pas à obtenir une combinaison déterminée.

Résine alpha de rhubarbe, érythrorétine.—La dissolution éthérée qu'on obtient par la précipitation des résines bêta et gamma contient encore une quantité notable de la résine bêta. On a séparé l'éther par la distillation, évaporé le résidu à siccité et épuisé ce dernier par de l'éther, après l'avoir pulvérisé. La dissolution éthérée était orange foncé et contenait deux corps, dont l'un est la résine alpha, que l'on a désignée par érythrorétine, et l'autre, l'acide chrysophanique, la même matière colorante jaune électro-négative qui constitue la matière colorante jaune de la parmelia parietina. Le résidu insoluble dans l'éther était un mélange de la résine bêta et d'acide chrysophanique, qu'on a séparés en les redissolvant dans l'alcool et abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, pendant laquelle l'acide se dépose en grains jaunes.

Lorsqu'après avoir rapproché la dissolution éthérée par la distillation, on l'abandonne dans une capsule couverte à l'évaporation spontanée lente, l'acide chrysophanique se dépose en grains jaunes, et au bout de quelques jours toute la masse est convertie en une bouillie formée de ces grains. On fait égoutter le liquide et on lave les grains avec de l'éther, dans lequel ils sont peu solubles. La dissolution éthérée a été soumise à une seconde évaporation semblable et a déposé, au bout de quelques jours, une nouvelle portion de grains, dont on a décanté le liquide, qui n'a ensuite plus donné trace de cristallisation, de sorte qu'on l'a évaporé à siccité au bain-marie.

L'érythrorétine, obtenue de cette manière, est d'un jaune foncé, et donne une poudre qui a exactement la couleur de la rhubarbe. Elle a une saveur faible, se ramollit et s'agglutine dans l'eau, fond au-dessus de 100° et dégage, à une température supérieure, des vapeurs jaunes en se décomposant; elle laisse finalement un résidu de charbon assez réfractaire, mais qui brûle cependant à la longue sans laisser de cendres. Elle se dissout en faible quantité dans l'eau et lui communique une couleur jaune pâle. L'alcool la dissout facilement, et quand elle a été séchée préalablement, elle ne se dissout que très lentement dans l'éther. Les alcalis la dissolvent avec une grande facilité, et donnent des dissolutions d'une couleur rouge pourpre très riche; c'est à cette propriété qu'elle doit son nom, de ερυθρος, rouge. Les acides la précipitent de ces dissolutions en flocons

Digitized by Google

jaunes. La combinaison potassique jouit d'une faculté colorante si intense qu'une trace suffit pour colorer une liqueur. C'est cette résine qui communique à la rhubarbe sa réaction alcaline, et elle est probablement, à l'état de pureté, le réactif le plus sensible pour découvrir la présence d'un alcali. Aucune de ces combinaisons avec les alcalis n'a été étudiée. On s'est borné à précipiter la combinaison d'oxyde ammonique par l'acétate plombique, qui a donné un précipité rouge-violet, qui attire facilement l'acide carbonique de l'air pendant le lavage, et qui a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	16,84	9	16,97
Hydrogène . . .	1,37	8	1,24
Oxygène	12,52	5	12,43
Oxyde plombique .	69,27	2	69,35

$=2\dot{P}b+C^9H^8O^5$. M. *Dœpping* croit cependant que cette formule n'exprime pas la véritable combinaison atomique, parce que l'érythrorétine à l'état isolé a donné :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	63,08	19	63,96
Hydrogène . . .	5,46	18	4,98
Oxygène	31,46	7	31,06

Ce calcul diffère cependant de l'analyse par 0,88 p. 100 de carbone en plus, et 0,48 p. 100 d'hydrogène en moins, ce qui semblerait indiquer un mélange d'acide chrysophanique qu'on ne peut guère éviter dans la résine libre, et qui peut-être ne se trouve pas dans la combinaison plombique; il pourrait par conséquent bien se faire que le calcul de l'analyse de cette dernière s'approchât le plus de la vérité.

Matières colorantes. — Acide chrysophanique. — L'acide chrysophanique, qu'on a obtenu par la cristallisation de la dissolution éthérée, possédait, après avoir été convenablement purifié, non seulement les mêmes propriétés chimiques, mais aussi exactement la même composition que l'acide de la *parmelia parietina* (Rapport 1844, p. 216). Il n'en diffère uniquement qu'en ce qu'il cristallise un peu plus difficilement, circonstance qui peut être due à la présence d'un peu de résine alpha. C'est le même corps qui précédemment a été appelé rhéine, rheumine, acide rhabarbarique, rhabarbarine (1), etc., etc., ainsi qu'on peut le voir

(1) M. *Dœpping* trouve que le nom d'acide chrysophanique est un choix heureux, parce qu'il ne fait allusion à aucune plante en particulier, et qu'on a trouvé cet acide dans deux plantes différentes. Cette manière de voir n'est point conforme aux principes qui ont été exposés plus haut. Je proposerai,

Digitized by Google

dans les Rapports annuels de 1822, 1823, 1827, 1832, 1834, 1835, 1847, éditions suédoises, et 1840, p. 235, dans lesquels on trouvera les descriptions de toutes les expériences qui ont été faites en vue de déterminer les éléments de la rhubarbe.

On n'a pas réussi à produire l'alizarine de M. *Robiquet* par sa méthode, en mettant à profit la propriété de l'acide chrysophanique de ne pas être décomposé par l'acide sulfurique, ni en chauffant la racine dans le but de sublimer l'acide.

Dans la rhubarbe qui avait été épuisée par l'alcool, on a encore trouvé un peu de résine bêta, plus du sucre, de l'amidon, de la pectine, des pectates, gallates et autres sels végétaux, de la gomme et des matières extractives.

M. *R. D. Thomson* (1) a fait quelques expériences sur l'acide rhéique de la *parmelia* et l'a analysé; mais il n'y a trouvé que 65,87 p. 100 de carbone, ce qui conduit à la formule $C^9H^8O^1$, qui y suppose 1 at. de carbone de moins que MM. *Rochleder* et *Heldt* et MM. *Dœpping* et *Schlossberger* n'en avaient obtenu. Avec tout cela, il le représente par la formule $C^{40}H^{32}O^{14}$, et prétend que ce qu'il a analysé était autre chose que ce que MM. *Rochleder* et *Heldt* avaient examiné, bien qu'ils aient extrait l'acide de la même manière.

PURREE, JAUNE INDIEN. — Il a été nouvellement importé des Indes orientales, dans le commerce, une matière colorante jaune qu'on appelle en France *jaune indien*, et en Angleterre *purree*, d'après le nom indien de l'urine de chameau. L'origine de cette matière colorante n'est pas bien connue. Le nom de *purree* et l'origine qu'on lui attribue sembleraient indiquer qu'on la tire de l'urine du chameau; mais les propriétés de cette matière colorante s'accordent en tous points avec celles des corps d'origine végétale. D'après les renseignements qui ont été recueillis sur ce sujet par M. *Erdmann* (2), il paraît que la version la plus probable est qu'elle se trouve dans le dépôt de l'urine de chameau; mais qu'au lieu de se trouver dans l'urine de chameau en général, on ne la rencontre que dans celle des chameaux qu'on nourrit dans l'Inde de fruits de *mangostana mangifer*, dont le principe colorant est entraîné par l'urine et s'en dépose après l'évacuation. On recueille le précipité, on le pétrit pendant qu'il est humide, de manière à lui donner la forme d'une boule de la grosseur du poing, on le sèche et on le livre ainsi au commerce. Il est jusqu'à présent

pour faire allusion à l'une des plantes d'où on la retire, de remplacer le nom d'acide chrysophanique par acide rhéique ou acide pariétique, qui est le nom spécifique de la parmalia. Nous possédons, outre celui-ci, déjà plusieurs noms qui commencent par *chryso*.

(1) Phil. Mag., XXV, 44.

(2) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 248.

Digitized by Google

assez rare dans le commerce européen et à un prix absurde, tandis que, dans les Indes-Orientales, on en fait un usage habituel pour passer diverses choses en jaune à très bas prix.

Ce pigment a été examiné simultanément par M. *Erdmann* (1) et par M. *Stenhouse* (2) ; mais M. *Erdmann* a eu connaissance du Mémoire de M. *Stenhouse* avant de publier le sien. Leurs résultats se rapprochent beaucoup : cependant ils diffèrent sur quelques points, et il paraîtrait que ce sont ceux de M. *Erdmann* qui sont les plus exacts, au moins d'après ce qu'on en peut juger quand on n'a pas fait soi-même des expériences.

M. *Erdmann* réduit le jaune indien en poudre et le fait bouillir avec de l'eau, qui, outre un peu de la matière colorante, dissout les matières solubles qui se sont desséchées avec elle pendant la préparation. Cette dissolution dépose par l'évaporation des flocons jaunes formés de cristaux très fins, de la matière colorante, et l'eau-mère qu'on mélange avec de l'acide chlorhydrique, précipite une matière noir-brun poisseuse, et dégage une odeur excrémentitiel le excessivement désagréable. Cette matière poisseuse n'a pas été examinée. La masse qui a subi cette première ébullition est d'un jaune beaucoup plus beau, et se trouve dans le commerce sous le nom de jaune indien purifié. Dans cet état le jaune indien est une combinaison presque pure du principe colorant avec la magnésie, et ne contient pas trace d'acide phosphorique ni d'ammoniaque.

Lorsqu'on le fait bouillir dans de l'eau et qu'on ajoute petit à petit de l'acide chlorhydrique, il s'y dissout sans produire trace d'effervescence et donne une dissolution jaune ; l'acide chlorhydrique se combine avec la magnésie, et le principe colorant, qui est peu soluble dans l'eau, cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes et jaunes, réunies en flocons ou en étoiles. Cette matière colorante possède des propriétés électro-négatives et a été désignée en conséquence par M. *Erdmann* par *acide euxanthique* (de ευ bon, et ξανθος jaune), et par M. *Stenhouse* par *acide purréique*. D'après les lois de nomenclature que j'ai énoncées, je choisirai de préférence la désignation de M. *Stenhouse*, qui rappelle son origine.

Ces cristaux ne sont point encore exempts de tout sel magnésique qui y persiste avec une grande opiniâtreté. Il faut les dissoudre à chaud dans du carbonate ammonique, filtrer la dissolution chaude qui dépose par le refroidissement le sel ammonique à l'état cristallisé, laver les cristaux avec du carbonate ammonique dans lequel ils sont insolubles, les redissoudre dans l'eau bouillante et ajouter de l'acide chlorhydrique ; l'acide purréique se dépose ensuite pendant le refroidissement en aiguilles jaune-paille qu'on

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 190.
(2) Ann. der Chem. und der Pharm., LI, 423.

Digitized by Google

soumet à une nouvelle cristallisation dans de l'alcool bouillant qui fournit des cristaux plus gros.

L'acide purréique est inaltérable à l'air; il n'est pas volatil et se décompose par la distillation sèche en donnant lieu à un sublimé cristallin dont il sera question plus bas. A l'air libre il prend feu et brûle avec flamme. Il est peu soluble dans l'eau froide et un peu mieux dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant le dissout en grande quantité et en dépose la majeure partie à l'état cristallisé pendant le refroidissement. D'après M. *Stenhouse*, il se dissout fort bien dans l'éther et en cristallise par l'évaporation spontanée.

L'acide purréique qui a cristallisé dans une dissolution alcoolique contient de l'eau de combinaison qu'il perd à 130° et qui monte à 4,35 p. 100. L'acide qui cristallise dans la liqueur après la décomposition du sel ammonique par l'acide chlorhydrique, contient au contraire 11 p. 100 d'eau.

La composition de cet acide a été déterminée soit par l'analyse de l'acide séché à 130°, en faisant passer un courant d'oxygène au travers du tube à combustion, soit par celle du sel plombique, obtenu en précipitant du purréate ammonique neutre par du nitrate plombique. Voici les résultats de ces analyses, C = 75,0 :

	ACIDE.			SEL PLOMBIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	56,39	40	56,41	44,78	40	44,81
Hydrogène . . .	3,97	32	3,77	3,07	32	2,98
Oxygène. . . .	39,64	21	39,82	31,43	21	31,38
Oxyde plombique .	—	—	—	20,72	1	20,83

$= \dot{P}b + C^{40}H^{32}O^{21}$. La formule de l'acide qui cristallise dans la dissolution alcoolique est $2\dot{H} + C^{40}H^{32}O^{21}$, et celle de l'acide, que l'acide chlorhydrique précipite de la dissolution du sel ammonique, est environ $6\dot{H} + C^{40}H^{32}O^{21}$. L'on a aussi fait une analyse du purréate magnésique basique qui s'accordait très bien avec ces nombres.

Purréates. L'acide purréique produit avec les alcalis des sels jaunes très solubles, qui ne cristallisent que très difficilement, même dans des dissolutions très concentrées. On peut, en revanche, utiliser leur peu de solubilité dans le carbonate alcalin d'une certaine concentration, pour les obtenir à l'état cristallisé. L'acide se dissout, à la température de l'ébullition, avec dégagement d'acide carbonique dans une dissolution concentrée de carbonate alcalin, et dès que la température baisse, la liqueur se pénètre de paillettes cristallines brillantes, qui sont très solubles dans l'eau pure, et insolubles dans le carbonate alcalin. Il va sans dire que pour ob-

Digitized by Google

tenir des cristaux plus gros, on peut retarder la cristallisation en diluant convenablement la liqueur. On peut les laver avec une dissolution concentrée de carbonate alcalin, ce qui est même un moyen excellent pour les délivrer complétement des dernières traces de matières étrangères qu'ils peuvent contenir, et qui sont entraînées par la dissolution alcaline.

On peut surtout se procurer de cette manière le sel ammonique à l'état de pureté, parce que lorsqu'il a été lavé convenablement avec une dissolution de carbonate ammonique et exprimé, le carbonate ammonique qui y reste attaché s'évapore, quand on le met dans le vide sur de l'acide sulfurique, et laisse le sel en question parfaitement pur. D'après l'analyse élémentaire, ce sel est composé de $\dot{N}\dot{H}^4C^{40}H^{32}O^{21}+\dot{H}$.

La *baryte* et la *chaux* donnent des précipités gélatineux qui se dissolvent quand on porte la liqueur à l'ébullition et qui se déposent de nouveau à l'état gélatineux par le refroidissement. Ils se dissolvent à la longue par les lavages.

Le *sel magnésique* est doué d'une si grande solubilité qu'il ne se précipite pas par la double décomposition du chlorure magnésique et du sel ammonique. Si, au contraire, on mélange le chlorure magnésique avec la quantité convenable de sel ammoniac, pour que le mélange ne soit pas précipité par l'ammoniaque caustique et qu'on verse le mélange avec l'ammoniaque dans une dissolution de purréate ammonique, on obtient un sel basique mucilagineux et jaune qui se redissout lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition et donne une dissolution orange. Si on laisse le précipité jaune dans le liquide, il se convertit à la longue en flocons cristallins d'une couleur orange plus foncée. Ces flocons sont formés d'aiguilles microscopiques et constituent exactement le sel contenu dans le purrée. Il est composé de $2\dot{M}g+C^{40}H^{32}O^{21}+8\dot{H}$, et contient 14 p. d'eau.

Les *sels manganeux*, *zincique* et *niccolique* sont des précipités jaune-citron.

Le *sel ferreux* est un précipité blanc qui ne tarde pas à devenir brun-verdâtre presque noir sous l'influence de l'air. Le *sel ferrique* est un précipité vert-noirâtre.

Le *sel cuivrique* est un précipité gélatineux jaune, insoluble dans un excès de sulfate cuivrique, mais qui se dissout un peu dans l'eau pure. Lorsqu'on emploie des dissolutions étendues et bouillantes, il se précipite sous forme de poudre jaune. Des dissolutions concentrées se prennent par le refroidissement en masse jaune analogue à la colle d'amidon. La masse gélatineuse devient brune par la dessiccation et se réduit en poudre jaune par la pulvérisation.

Le *sel mercurique* se précipite lentement et en faible quantité lorsqu'on mélange du chlorure mercurique avec le sel ammonique.

Digitized by Google

Le *sel argentique* est un précipité gélatineux jaune qui se dissout par les lavages.

M. *Stenhouse* a été conduit, par l'analyse de l'acide purréique, à la formule $C^{40}H^{36}O^{22}$. Il est évident que l'acide qu'il a analysé contenait 1 at. d'eau ; mais il a obtenu, en outre, 1 équivalent d'hydrogène de plus que M. *Erdmann*. Le sel plombique qu'il a analysé avait été préparé en mélangeant des dissolutions alcooliques bouillantes de l'acide et d'acétate plombique, et a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	36,11	40	36,5
Hydrogène	3,08	36	2,7
Oxygène.	26,65	22	26,8
Oxyde plombique . .	34,16	2	34,0

Il contenait par conséquent aussi 1 at. d'eau ainsi que l'acide ; tous deux avaient été séchés à 100°.

PURRENON OU PURRON. — Lorsqu'on chauffe l'acide purréique, ou l'un de ses sels, dans une capsule couverte ou dans un tube fermé à un bout, il produit un sublimé aciculaire jaune qui est un nouveau corps que M. *Erdmann* a appelé *euxanthon*, M. *Stenhouse purrenon*, et que je me permettrai de désigner par le nom de *purron* qui est plus court.

Quand on chauffe l'acide dans un petit appareil distillatoire, entre 160° et 180°, il dégage des vapeurs d'eau et de l'acide carbonique ; on n'a pas examiné s'il se formait en même temps un gaz inflammable. La transformation est achevée au bout de quelques minutes, avant qu'il se soit formé un sublimé. L'ammoniaque caustique extrait du résidu un peu d'acide purréique inaltéré, un peu de purron et une matière colorante brune, et laisse la majeure partie du purron d'une couleur jaune pâle, qu'on peut obtenir à l'état cristallisé en le dissolvant dans l'alcool chaud et laissant refroidir.

Les acides produisent aussi du purron en réagissant sur l'acide purréique. Lorsqu'on dissout ce dernier dans de l'acide sulfurique qu'on maintient à une température basse, on obtient un sirop orange, sans qu'il se dégage de gaz, et le purron s'en sépare peu à peu en cristaux, qui augmentent de manière à donner à la liqueur la consistance d'une bouillie cristalline, qu'on fait égoutter sur une brique. On lave ensuite le purron avec de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de carbonate ammonique. On peut aussi le précipiter par l'eau, de la dissolution dans l'acide sulfurique.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide purréique dans l'alcool anhydre, elle dépose peu à peu du purron dont la quantité augmente considérablement par le refroidissement de la liqueur, qui s'était échauffée pendant l'absorption de l'acide chlorhydrique. L'eau en précipite encore une nouvelle portion.

Digitized by Google

L'analyse élémentaire de ce corps a conduit aux résultats suivants :

	M. *Erdmann*.		M. *Stenhouse*.	At.	Calculé.
Carbone. . .	68,23	68,57	68,20	13	68,42
Hydrogène. .	3,57	3,68	3,73	8	3,51
Oxygène. . .	28,20	27,81	28,07	4	27,96

Par une sublimation bien ménagée, on peut obtenir le purron en aiguilles de la longueur d'un pouce. Il est parfaitement neutre. Quand on le chauffe, il fond et se prend en masse aciculaire par le refroidissement. Il sublime sans altération, à l'exception d'une très petite partie ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool bouillant, et s'en dépose par le refroidissement, suivant la concentration, en poudre cristalline, ou en aiguilles larges, ou en lamelles. Il se dissout un peu dans l'éther. La potasse caustique le dissout et prend une teinte jaune. L'ammoniaque caustique étendue ne le dissout pas; mais l'ammoniaque concentrée produit une dissolution jaune et dépose par l'évaporation du purron exempt d'ammoniaque. Le chlorure magnésico-ammonique produit dans cette dissolution un précipité jaune. Lorsqu'on attaque l'acide purréique par l'acide sulfurique pour le convertir en purron, et qu'après avoir étendu d'eau on sature l'acide par du carbonate barytique, on obtient, suivant M. *Erdmann*, un sel barytique d'un acide sulfurique copulé ; par l'évaporation, il dépose un corps floconneux jaune qui, par la dessiccation dans le vide, se réduit en une masse gommeuse.

En traitant l'acide purréique par l'acide nitrique, M. *Stenhouse* a obtenu un acide nitrique copulé qui cristallise en aiguilles jaunes et qui brûle avec détonation quand on le chauffe.

PHLOBAPHÈNE, MATIÈRE COLORANTE CONTENUE DANS DIVERSES ÉCORCES D'ARBRES. MM. *Stœhelin* et *Hofstetter* (1) ont analysé, sous la direction de M. *Liebig*, plusieurs écorces d'arbres, et y ont trouvé une matière commune à toutes, qu'ils ont appelée *phlobaphène*, de φλοιος, écorce, et βαφη, teinture, parce que c'est à elle que l'écorce doit sa couleur.

Ils l'ont extraite de l'écorce de pin (l'écorce extérieure du bas du tronc), de l'écorce de quinquina, de celle du platane (*platanus acerifolia*) et de celle du bouleau (*betula alba*).

Pour l'obtenir, ils enlèvent préalablement la graisse, la cire et la résine par l'éther, puis ils traitent l'écorce par l'alcool. Ils reprennent ensuite l'extrait alcoolique par l'éther, pour extraire les dernières traces des corps sus-mentionnés, dissolvent le résidu dans un peu d'alcool bouillant, et mélangent cette dissolution avec de l'eau bouillante, en agitant continuelle-

(1) Ann. der Chem. und der Pharm., LI, 63.

Digitized by Google

ment. Le phlobaphène se précipite sous forme de poudre brune; la liqueur rougit le tournesol. On recueille le précipité sur un filtre, où on le lave avec de l'eau bouillante, puis on le sèche. La dissolution acide contient une autre matière qui, sous l'influence de l'air, donne naissance à du phlobaphène qui se précipite à mesure qu'il se forme.

En faisant bouillir dans une dissolution de potasse l'écorce qui avait été épuisée par l'alcool, ils ont obtenu une liqueur brun foncé, d'où les acides ont précipité du phlobaphène en beaucoup plus grande abondance que la dissolution alcoolique n'en avait fourni.

Le phlobaphène, précipité de la dissolution alcoolique par l'eau bouillante, a donné à l'analyse centésimale (1) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	62,78	20	62,77
Hydrogène . . .	4,30	16	4,12
Oxygène.	32,92	8	33,10

En traitant la dissolution de ce corps dans l'ammoniaque caustique par l'acétate plombique, ils ont obtenu des précipités qui, dans deux préparations différentes, ont conduit à des compositions différentes :

Première préparation.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	35,25	60	35,17
Hydrogène . . .	2,70	48	2,41
Oxygène	19,91	24	19,32
Oxyde plombique .	42,14	4	43,10

$=3\dot{P}bC^{20}H^{16}O^{8}+\dot{P}b.$

Deuxième préparation.

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	18,09	20	18,21
Hydrogène. . . .	1,80	22	1,65
Oxygène	13.20	11	13,20
Oxyde plombique .	66,91	4	66,94

$=\dot{P}bC^{20}H^{16}O^{8}+3\dot{P}b\dot{H}.$

Le phlobaphène qu'on obtient en redissolvant dans l'ammoniaque caus-

(1) Dans le mémoire, on n'a point indiqué la température à laquelle ces corps ont été séchés, ni la quantité d'acide carbonique et d'eau qu'ont fourni les analyses, ni d'après quel poids atomique du carbone les calculs ont été faits. Ce travail paraît avoir été fait trop précipitamment, bien qu'on se soit donné beaucoup de peine pour analyser des produits mélangés, ce qui toutefois a bien peu d'utilité.

Digitized by Google

tique celui qui a été précipité de l'alcool, et en précipitant cette dissolution par un acide, ainsi que le phlobaphène précipité directement par les acides de la dissolution potassique, contient 1 at. d'eau combiné chimiquement et a donné à l'analyse :

	Précipité de la dissolution ammoniacale.	Précipité de la dissolution potassique.	At.	Calculé.
Carbone.	60,13	59,69	20	59,98
Hydrogène. . . .	4,60	4,54	18	4,44
Oxygène.	35,27	35,77	9	35,58

$= \dot{H} + C^{20}H^{16}O^{8}$.

Lorsqu'on abandonne à elle-même au contact de l'air la dissolution alcoolique de phlobaphène d'où l'on a précipité ce dernier par l'eau bouillante, il s'en dépose encore peu à peu une certaine quantité ; mais si au lieu de cela on filtre immédiatement la liqueur bouillante et qu'on la mélange avec de l'acétate plombique neutre, on obtient un précipité qui a fourni à l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	37,92	20	37,82
Hydrogène . . .	2,49	16	2,49
Oxygène . . .	24,80	10	24,93
Oxyde plombique.	34,79	1	34,76

$= \dot{Pb} + C^{20}H^{16}O^{10}$. Le phlobaphène qui se dépose de la dissolution sous l'influence de l'air a conduit à la formule $\dot{H} + C^{20}H^{16}O^{10}$; par conséquent celui qui reste dans la dissolution est un degré d'oxydation supérieur, qui au lieu de 8 at. contient 10 atomes d'oxygène.

L'écorce de pin, après le traitement par l'éther, a donné avec l'eau (il n'est pas dit si c'est à chaud ou à froid) une dissolution rouge-brun foncé qui, sous l'influence de l'air, a déposé un apothème dont l'analyse a produit :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	57,62	29	57,20
Hydrogène . . .	4,51	18	4,27
Oxygène. . . .	37,87	10	38,03

$= \dot{H} + C^{20}H^{16}O^{9}$ (?).

Les expériences que nous venons de décrire ont été faites sur de l'écorce de pin ; mais ils ont aussi obtenu du phlobaphène en opérant de la même manière sur les écorces qui ont été citées en commençant.

Digitized by Google

Il paraît évident que ce corps appartient à la même catégorie de corps que les acides ulmique, humique, géique et apocrénique (Rapport 1844, p. 318).

CHLOROPHYLLE. — M. *Mulder* (1) a publié les détails de l'analyse de chlorophylle dont nous avons indiqué la formule dans le Rapport précédent, p. 282. Des feuilles de peuplier ont été épuisées par de l'éther, l'éther séparé par la distillation, le résidu soumis à l'ébullition dans de l'alcool, et le dépôt de cire qui se sépare par le refroidissement recueilli sur un filtre. Après la distillation de l'alcool on a desséché le résidu, on l'a redissous dans une très petite quantité d'alcool chaud, filtré ce dernier pour séparer la cire non dissoute de la dissolution, qu'on filtre une seconde fois après le refroidissement, pour la débarrasser d'une petite quantité de cire qui s'était encore déposée. On a ensuite évaporé à siccité et fait digérer le résidu à une douce chaleur avec de l'acide chlorhydrique. Cela posé, on a introduit dans la dissolution verte des morceaux de marbre pur, pour précipiter la chlorophylle, qu'on a lavée ensuite avec de l'acide chlorhydrique étendu, puis avec de l'eau, jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contînt plus d'acide chlorhydrique. La chlorophylle, ayant été préalablement séchée à l'air, a été exposée à une température de 102°, à laquelle elle n'a perdu qu'une quantité insignifiante d'humidité. A l'analyse élémentaire elle a donné : C=75,12 et N=175,06 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	54,81	18	55,526
Hydrogène . .	4,82	18	4,604
Nitrogène. . .	6,88	2	7,176
Oxygène . . .	33,49	8	32,794

M. *Mulder* a exprimé le regret que la petite quantité de chlorophylle contenue dans les plantes l'ait empêché d'en faire plus d'une analyse, qu'il ne considère même que comme une approximation. D'après la composition que nous venons d'indiquer, il paraîtrait que la chlorophylle appartient au même genre de corps que le bleu d'indigo.

INDIGO. PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES. — M. *Laurent* (2) a continué ses expériences sur les métamorphoses de l'indigo.

Combinaisons de l'oxyde indénique (Rapport 1842, p. 237). Lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques d'oxyde indénique et de nitrate argentique, et qu'on verse dans le mélange de la potasse caustique, en ayant soin de ne pas en ajouter un excès, on obtient un précipité gélatineux rouge lie de vin qui est un sel argentique contenant environ 42,5 p. 100 d'argent.

(1) Scheik. Onderzœk, II, 482, et Journ. für pr. Chem., XXXIII, 478.
(2) Revue scientif. et industr., XVIII, 458.

Digitized by Google

Si l'on mélange préalablement le nitrate argentique avec de l'ammoniaque caustique, on obtient un précipité cristallin, qui est le sel précédent combiné avec 1 équivalent d'ammoniaque. Il contient 39,8 p. 100 d'argent, et est composé, d'après une analyse dans laquelle on a déterminé l'argent, le carbone et l'hydrogène, de $\dot{A}g + C^{16}H^{8}N^{2}O^{3} + \dot{N}H^{3}$. Le corps électro-négatif qu'il renferme n'est par conséquent pas de l'oxyde indénique, car il contient 2 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène, c'est-à-dire 1 at. d'eau de moins que lui ; ce qui s'accorde bien avec la supposition que l'oxyde indénique cristallisé est réellement $\dot{H} + C^{16}H^{8}N^{2}O^{3}$ (Rapport 1842, p. 233 et 238). Cependant M. *Laurent* a énoncé des idées qui ne s'accordent pas avec ces faits (Rapport 1843, p. 276). M. *Laurent* désigne ces sels par *isatite d'argent* et *isatite d'argent ammonium*. Il existe aussi une combinaison analogue entre le chlorisatate argentique et 1 équivalent d'ammoniaque.

On obtient aussi une combinaison du même genre en mélangeant une dissolution d'oxyde indénique dans un excès d'ammoniaque avec une dissolution ammoniacale d'acétate cuivrique : cependant elle ne contient pas de l'oxyde cuivrique mais de l'oxyde cuivreux.

Je ne citerai pas les compositions qu'il attribue à ces composés et qui lui sont particulières, parce que je crois que la science ne peut pas en retirer un grand avantage.

Oxyde polindénique. — M. *Laurent* a trouvé un moyen de purifier l'oxyde polindénique (imasatine L.; ce qui n'était pas facile d'après le mode de préparation qui a été indiqué dans le Rapport 1842, p. 247), en le dissolvant dans la potasse, mélangeant la dissolution avec de l'eau, portant à l'ébullition et ajoutant du sel ammoniac dont le chlore se combine avec le potassium, tandis que l'oxyde polindénique se précipite sous la forme d'un corps blanc gélatineux. Il faut ensuite refroidir rapidement, parce que sous l'influence de l'ébullition il devient grenu et perd sa solubilité. On décante la liqueur claire, on arrose le précipité avec de l'alcool, et l'on chauffe jusqu'à ce qu'il soit dissous. Il cristallise par le refroidissement en petits prismes courts gris-jaunâtre. Lorsque l'oxyde a pris la forme grenue et qu'il est cristallisé, il ne se dissout plus dans l'alcool. A l'état gélatineux, il se dissout aussi dans l'ammoniaque concentrée ; mais à l'état grenu il est insoluble.

Le nitrate argentique précipite, d'une dissolution d'oxyde polindénique dans la potasse, une combinaison d'oxyde polindénique et d'oxyde argentique, et, d'une dissolution ammoniacale, une combinaison du sel argentique avec l'ammoniaque.

Acide rubindénique. — Il a également apporté un perfectionnement dans la préparation de l'acide rubindénique (Rapport 1842, p. 256). Pour l'obtenir, on dissout une quantité donnée d'oxyde indénique dans de la

Digitized by Google

potasse caustique, on évapore à siccité, on redissout le tout dans l'alcool, et l'on ajoute une dissolution chaude et concentrée de 1 poids atomique de sulfate ammonique sur 1 p. at. d'oxyde indénique ; il se forme un précipité de sulfate potassique, tandis que la liqueur retient en dissolution une combinaison d'oxyde indénique et d'oxyde ammonique. On filtre et on évapore à consistance sirupeuse ; pendant cette opération, cette dernière combinaison se convertit en rubindénate ammonique. On redissout ensuite le nouveau sel dans de l'alcool bouillant, pour séparer les dernières traces de sulfate ; on porte à l'ébullition, et on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique qu'on a soin de ne pas mettre en excès. L'acide rubindénique se dépose pendant le refroidissement en magnifiques paillettes cristallines d'un rouge écarlate. Si les cristaux contiennent de l'oxyde indénique non décomposé, ce qui peut arriver si l'on a ajouté trop d'acide chlorhydrique ou si l'on n'a pas évaporé suffisamment le sel ammonique, on peut y remédier en dissolvant l'acide dans de l'ammoniaque caustique étendue, qui ne dissout pas l'oxyde indénique.

Il avait, en commençant, désigné cet acide par acide imasatique, et maintenant il l'appelle *acide isamique*. Il cristallise en lames rhomboïdales ou hexagones. On peut représenter sa composition par 2 at d'oxyde indénique, plus 1 équivalent d'ammoniaque :

2 at. d'oxyde indénique	$= 32C + 20H + 4N + 8O$
1 équiv. d'ammoniaque	$= 6H + 2N$
1 at. d'acide rubindénique hydraté	$= 32C + 26H + 6N + 8O$

Lorsqu'on le fait bouillir avec un acide dilué il se décompose de nouveau ; les éléments de l'ammoniaque forment de l'oxyde ammonique, et l'oxyde indénique se sépare. C'est pour cela qu'il est important, lorsqu'on décompose le sel ammonique par l'acide chlorhydrique, de n'ajouter que la quantité de ce dernier qui est exactement nécessaire.

Le *sel potassique* supporte l'ébullition sans se décomposer.

Le *sel ammonique* cristallise en aiguilles déliées ou bien en rhomboèdres aigus microscopiques. A une certaine température il perd 2 at. d'eau et se convertit en amide $= NH^2 + C^{32}H^{20}N^6O^6$, rubindénamide, appelée auparavant amasatine. Lorsqu'on fait bouillir cette amide dans de l'eau, elle passe de nouveau à l'état de rubindénate ammonique, qui se dissout, et oxyde indénique, qui se précipite. Les acides concentrés la dissolvent et donnent des dissolutions violeties. Les acides étendus la convertissent à froid en acide rubindénique, et, par la digestion, en oxyde indénique.

Acide chlororubindénique, Acide chlorisamique. — Lorsqu'on verse une dissolution concentrée de sulfate ammonique dans une dissolution alcoolique de chlorisatate potassique $= K + C^{16}H^{10}N^2Cl^2O^5$, il se pré-

Digitized by Google

cipite du sulfate potassique, et la dissolution contient du chlorisatate ammonique. Si l'on évapore la dissolution alcoolique jusqu'à la consistance de crème, la masse est en grande partie formée d'un corps jaune insoluble, une amide, que M. *Laurent* a appelée chlorisamide, et qu'on lave convenablement. Nous verrons plus bas que ce corps est de la rubindénamide dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore.

Si on le dissout dans de la potasse étendue, il reprend sa nature primitive d'acide, et l'on obtient du chlororubindénate potassique, d'où l'acide chlorhydrique, ajouté en quantité convenable pour saturer exactement la potasse, précipite des flocons rouge-brique, qui acquièrent une couleur rouge vif par les lavages sur le filtre. La dissolution de ces flocons dans l'alcool chaud dépose des cristaux qui sont de l'acide rubindénique, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore $=\dot{H}+C^{32}H^{24}N^{6}Cl^{4}O^{7}$. L'acide chlororubindénique cristallise en très petits cristaux qui, au microscope, paraissent être isomorphes avec ceux de l'acide rubindénique. Il n'est pas volatil et se décompose par la distillation. Il se dissout mieux dans l'alcool et dans l'éther que l'acide rubindénique. Ces dissolutions, ainsi que celles des sels qu'il produit, sont jaunes. Les acides lui enlèvent 1 équivalent d'ammoniaque et le convertissent en 2 at. de chlorisatine.

Il paraît assez probable, d'après les expériences de M. *Kolbe*, dont j'ai rendu compte p. 52, que ces acides, dans lesquels le chlore remplace un certain nombre correspondant d'équivalents d'hydrogène, sont des acides copulés, et que la copule est une combinaison de carbone avec un certain nombre d'atomes d'hydrogène, qui se convertit en une combinaison formée de carbone et du même nombre d'atomes de chlore; cette substitution pourrait nous fournir le moyen de trouver la composition de la copule. Si cette idée était exacte, ce qui ne peut pas être décidé pour le moment, la composition de l'oxyde indénique (isatine) serait $C^{4}H^{2}+C^{12}H^{8}N^{2}O^{4}$, et celle de la chlorisatine, dans laquelle l'hydrogène de la copule est remplacé par du chlore, serait $=C^{4}Cl^{2}+C^{12}H^{8}N^{2}O^{4}$. L'acide chlorisatique, qui est engendré par 1 at. de chlorisatine qui s'assimile les éléments de 1 at d'eau, deviendrait $C^{4}Cl^{2}+C^{12}H^{10}N^{2}O^{5}$ (comp. Rapport 1842, p. 253). Il résulte de cela que, soit que la copule contienne de l'hydrogène, soit qu'elle contienne du chlore, les mêmes modifications chimiques auront lieu sous l'influence des alcalis et des acides sur la partie chimiquement active, et de plus, que la conclusion à laquelle M. *Laurent* est arrivé par d'autres opinions théoriques est exacte, savoir, que l'action de l'ammoniaque sur l'isatine et sur la chlorisatine doit être la même, et que dans les deux cas la partie chimiquement active doit donner lieu au même acide.

L'acide rubindénique qui est engendré par 2 at. d'oxyde indénique

Digitized by Google

doit contenir, dans cette supposition, 2 at. de la copule C^4H^2; c'est-à-dire qu'il est composé de $C^8H^4+C^{24}H^{20}N^6O^7$ plus 1 at. d'eau combinée; et l'acide chlororubindénique est, par conséquent, $C^8Cl^4+C^{24}H^{20}N^6O^7$. L'isomérie et l'identité de couleur et d'autres propriétés se comprennent dès lors d'elles-mêmes, puisque la partie active qui les détermine est la même dans les deux cas.

CHLORORUBINDÉNAMIDE, CHLORISAMIDE. — On obtient la chlororubindénamide en évaporant le chlororubindénate ammonique à consistance sirupeuse, comme il a été dit plus haut. Ce corps correspond à la rubindénamide, et n'en diffère qu'en ce que la copule contient du chlore, tandis que dans cette dernière elle renferme de l'hydrogène.

Elle est jaune, pulvérulente, insoluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau bouillante. Elle produit avec les acides concentrés des dissolutions violettes; les acides étendus la convertissent à froid en acide chlororubindénique, et à chaud en chlorisatine.

BICHLORISAMIDE. — L'acide bichlorisatique, d'après la nouvelle opinion, est $C^6Cl^4+C^{12}H^2N^2O^5$. Lorsqu'on évapore le sel ammonique jusqu'à consistance sirupeuse, on obtient, comme avec le précédent, une amide, sous la forme d'une poudre jaune, et que M. *Laurent* a appelée *bichlorisamide*. Quand on la fait bouillir dans de l'alcool, elle s'y dissout et se convertit de nouveau en sel ammonique, soluble dans l'eau et dans l'alcool, et que le nitrate argentique précipite en flocons jaunes. M. *Laurent* n'a pas examiné ce précipité de plus près; il s'est borné à y déterminer l'argent et en a trouvé 26,0 p. 100. Suivant une théorie analogue à la précédente et qu'il a imaginée, il devrait contenir 26,6 p. 100 d'argent. M. *Laurent* conclut de cette conformité que sa théorie est exacte.

ACIDE RUBINDÉNIQUE ET BROME, INDÉLIBROME. — Lorsqu'on verse du brome sur de l'acide rubindénique, il se produit un dégagement tumultueux d'acide bromhydrique, et l'acide rubindénique se décompose. Si, ensuite, on enlève l'excès de brome d'abord avec de l'alcool froid, puis avec de l'alcool bouillant, il reste un nouveau corps que M. *Laurent* a appelé *indélibrome*, qui constitue une poudre jaune, fusible à une température assez élevée, et qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. A une température plus élevée elle sublime, tandis qu'une partie se décompose. Elle est insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther, et ne s'altère pas lorsqu'on la fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse. D'après une analyse incomplète, dans laquelle M. *Laurent* n'a pas déterminé le brome et a obtenu 0,5 p. 100 de nitrogène de trop, il a calculé la formule $C^{32}H^{16}N^6Br^8O^8$, d'après laquelle 3 équivalents d'hydrogène auraient été remplacés par un nombre inégal d'équivalents de brome, savoir 4 équivalents.

MÉTAMORPHOSES DE L'OXYDE INDÉNIQUE PAR L'AMMONIAQUE. — Lorsqu'on

Digitized by Google

arrose de l'oxyde indénique avec de l'alcool en quantité insuffisante pour le dissoudre, qu'on y fait passer un courant de gaz ammoniac jusqu'à ce que le tout soit dissous, et qu'on abandonne ensuite le liquide à l'évaporation, il s'en dépose successivement plusieurs corps différents, qu'on peut retirer si l'on veut, et finalement on évapore à siccité. Le résidu ne se dissout que partiellement dans l'alcool bouillant; on en extrait cette partie soluble, et l'on évapore la dissolution en ayant soin de séparer aussi exactement que possible les différentes matières qui se déposent.

Isatimide. — Lorsqu'on fait passer un courant d'ammoniaque dans de l'alcool qui tient de l'oxyde indénique en suspension, ce dernier s'y dissout, et l'on obtient par l'évaporation spontanée une poudre cristalline jaune et brillante que M. *Laurent* a appelée *isatimide*. Si elle est souillée par des flocons brun-rouge d'oxyde polindénique (imasatine L.), on peut l'en séparer en la dissolvant dans l'alcool bouillant, auquel on ajoute beaucoup d'ammoniaque; l'oxyde polindénique ne se dissout pas, et l'isatimide cristallise par l'évaporation spontanée.

Ce corps est jaune et cristallise en lames microscopiques quadrangulaires obliques. Il se décompose par la fusion, est insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et se dissout très peu avec le concours de l'ébullition. Un mélange d'alcool et d'ammoniaque le dissout, au contraire, assez facilement. Il se dissout dans la potasse en dégageant de l'ammoniaque, et donne une dissolution jaune. L'acide chlorhydrique précipite de cette dissolution de l'oxyde indénique et un autre corps jaune, soluble dans l'alcool, et qu'on peut séparer par la cristallisation. Ce dernier cristallise en grains jaunes; il se dissout dans un mélange bouillant d'acide chlorhydrique et d'alcool. Le chlorure platinique précipite de cette dissolution du chlorure platinico-ammonique, et il reste en dissolution de l'oxyde indénique, un corps bleu, et un autre corps résineux.

L'analyse élementaire de l'isatimide a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone. . .	65,4	65,6	48	65,61
Hydrogène . .	4,0	4,1	34	3,87
Nitrogène . .	16,1	16,1	10	16,06
Oxygène. . .	14,5	14,2	8	14,46

On voit, d'après le nom que M. *Laurent* a donné à ce corps, qu'il le considère comme une imide d'isatine; mais il n'existe aucune preuve sur laquelle on puisse baser une formule rationnelle de cette nature.

Isatilime. — Lorsqu'on évapore la dissolution dans laquelle s'est déposé le corps précédent, l'on obtient des cristaux qui sont un mélange d'oxyde polindénique et d'amidure d'oxyde porrindéneux. M. *Laurent* n'a pas réussi à les purifier complétement l'un de l'autre. Si l'on continue

Digitized by Google

à évaporer l'eau-mère à une douce chaleur, la masse s'épaissit, et il s'y forme une matière floconneuse jaune et légère, qu'on sépare, qu'on lave avec un peu d'alcool, et qu'on redissout dans l'alcool bouillant, qui la dépose, par le refroidissement, en flocons jaunes et amorphes. Les acides concentrés ne les colorent point en violet; ils se dissolvent dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool; mais la dissolution ne dépose pas d'oxyde indénique, ce qui est une preuve qu'ils ne sont pas une amide de cet oxyde. Ils se dissolvent dans la potasse et en sont précipités par les acides, sans qu'il se forme de l'oxyde indénique. La dissolution alcoolique produit, avec le nitrate argentique, un précipité jaune très pâle. Ils sont composés de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	65,33	45	65,55
Hydrogène. . .	3,76	32	3,64
Nitrogène . . .	13,00	8	12,71
Oxygène. . . .	17,91	10	18,10

M. *Laurent* a donné à ce corps le nom d'*isatilime*, parce qu'il le considère comme étant formé de 2 at. d'oxyde indénique, dans lesquels 2 at. d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de $\ddot{N}H$, ou d'imidogène. Les expériences qu'on a faites sur ce corps ont été trop peu développées pour qu'elles puissent conduire à une formule rationnelle.

Amisatime. — Lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à l'eau-mère qui a déposé le corps précédent, on obtient un précipité résineux mou, qu'on sépare par le filtre, et la liqueur dépose, après l'évaporation, un corps cristallin orangé. Si l'on dissout ce dépôt dans de l'alcool bouillant auquel on a ajouté un peu d'hydrate potassique, qu'on filtre la liqueur chaude, et qu'on la mélange immédiatement avec de l'acide chlorhydrique, de manière à saturer exactement l'alcali, ou à le sursaturer légèrement, elle dépose, par le refroidissement, un corps cristallin que M. *Laurent* a appelé *amisatime*.

Il présente de petites aiguilles fines, qu'on peut laver avec de l'alcool; la couleur n'a pas été indiquée. Il est insoluble dans l'eau et presque aussi dans l'alcool, même bouillant. Une très petite quantité de potasse le rend soluble; mais il se décompose lorsqu'on en ajoute davantage. L'analyse a donné un résultat trop différent de celui du calcul de M. *Laurent*, pour qu'il vaille la peine de la reproduire ici. Il est probable que ce corps est un mélange.

Carmindine bibromée. — Lorsqu'on traite la bromisatine par de l'alcool alcalinisé par un peu d'ammoniaque, et qu'on chauffe légèrement, la bromisatine se dissout, et la liqueur devient rose au bout de dix minutes. Quand la couleur rose a atteint le maximum d'intensité, on décante

Digitized by Google

la liqueur claire, on la précipite par l'eau, et l'on jette le précipité sur un filtre. Ce corps est d'un rouge carmin clair, et a été désigné par *carmindine bibromée*. Il est difficile à laver convenablement, parce que l'eau traverse le filtre avec une lenteur incroyable. Le plus souvent on ne réussit pas à le préparer.

Il est insoluble dans l'eau, se dissout un peu dans l'alcool, et très facilement dans l'éther; ces dissolutions sont roses. La potasse et l'ammoniaque ne le dissolvent pas, à moins qu'elles ne soient elles-mêmes dissoutes dans l'alcool; la potasse le décompose en le dissolvant. Lorsqu'on le chauffe dans une dissolution aqueuse et concentrée de potasse, il fond, vient surnager à la surface, mais ne se décompose pas. L'acide chlorhydrique le décompose et le convertit en un corps jaune soluble dans l'alcool.

L'analyse incomplète que M. *Laurent* en a faite ne s'accorde pas bien avec le calcul. Il le considère néanmoins comme 2 at. de bibromisatine, dans lesquels 3 at. d'oxygène sont remplacés, conformément aux idées de métalepsie, par 3 at. d'imidogène, $\overline{N}H$.

On peut aussi préparer ce corps en chauffant le bibromisatate ammonique à une certaine température. L'éther, avec lequel on traite ensuite le résidu, en extrait de la carmindine.

MATIÈRES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX. — ATHAMANTINE. — Dans le Rapport 1843, p. 393, nous avons vu que M. *Winkler* a extrait de la racine d'*athamanta oreoselinum* une matière cristallisable particulière, qui est remarquable par sa propriété de produire de l'acide valérique sous l'influence de l'acide sulfurique concentré ou de la potasse caustique. M. *Winkler* (1) s'est associé depuis lors avec M. *Schnedermann* pour faire une étude plus approfondie de cette substance. Ayant déjà indiqué la préparation dans le Rapport 1843, je n'y reviendrai pas. Pour la purifier plus complétement, on la dissout dans de l'alcool chaud, contenant 60 à 65 p. 100 d'alcool anhydre; la quantité de l'alcool, relativement à celle de l'athamantine, doit être telle que cette dernière ne se dépose pas tout de suite par le refroidissement, parce que, dans ce cas, elle se précipite sous la forme d'une huile brune qui ne cristallise que difficilement. Lorsque la dissolution est convenablement diluée, elle se dépose pendant le refroidissement en longues aiguilles capillaires flexibles, entre lesquelles on ne trouve pas rarement des gouttes d'une huile brune, qu'il faut soigneusement enlever par la pression dans du papier joseph; après cela, on les soumet à une nouvelle cristallisation, et l'on répète la même opération jusqu'à ce qu'on n'aperçoive plus trace de cette huile, et qu'elles soient incolores. Il arrive quelquefois, lorsqu'on redissout l'athamantine,

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 315.

Digitized by Google

ainsi purifiée, dans une petite quantité d'alcool étendu et bouillant, et qu'elle s'en dépose, par le refroidissement, à l'état liquide, qu'il se forme, à la longue, dans ce liquide (l'opération ne réussit pas toujours), de grands cristaux d'un pouce de longueur, et qui sont ou des prismes rectangulaires terminés par quatre faces, ou des cuboctaèdres. Une des conditions nécessaires pour obtenir ces cristaux est d'employer de l'athamantine qu'on a réussi à débarrasser complétement de l'huile grasse qui l'accompagne.

L'athamantine a une odeur de graisse rance, due probablement à cette huile, qui devient surtout très prononcée quand on la chauffe, et une saveur rance qui gratte au cou. Quand elle est autant que possible privée de l'huile étrangère, elle fond à 79°; celle qui en contient encore une trace fond déjà à 59° ou 60°, et produit une masse limpide analogue à la térébenthine, qui reste longtemps dans cet état mou, mais qui finit cependant par cristalliser en rosaces analogues à celles de wawellite. Elle n'est pas volatile et se détruit par la distillation sèche; les produits empyreumatiques de la distillation contiennent une forte proportion d'acide valérique. Elle est insoluble dans l'eau, fond dans l'eau bouillante, et se réduit en gouttes jaunâtres qui tombent au fond de l'eau, où elles cristallisent à la longue, si on les laisse dans la liqueur après le refroidissement. En revanche, elle se dissout facilement dans l'esprit-de-vin et dans l'alcool, et mieux à chaud qu'à froid. Elle est très soluble aussi dans l'éther et dans les huiles grasses et les essences. La dissolution alcoolique ne produit pas de précipités avec les sels métalliques. Quand on la mélange avec de l'eau, elle la rend laiteuse; si on essaie de filtrer cette liqueur, elle passe trouble et ne dépose l'athamantine qu'excessivement lentement, soit en cristaux cristallins, soit en croûte amorphe, qui possèdent la même composition. L'on n'a soumis à l'analyse que les grands cristaux, qui sont parfaitement purs : pendant la combustion avec l'oxyde cuivrique, on a fait passer un courant d'oxygène au travers du tube. L'on n'a pas indiqué la température à laquelle elle avait été séchée.

Voici les résultats de l'analyse, C=75,12 :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone . .	66,95	66,92	24	67,02
Hydrogène .	6,82	7,10	30	6,96
Oxygène . .	26,23	26,27	7	26,02

$= C^{24}H^{30}O^{7}$. L'athamantine moins pure, cristallisée en masse capillaire et qui contenait probablement encore de l'huile grasse, a donné 60,8 p. 100 de carbone et 7,5 p. 100 d'hydrogène.

On a trouvé l'athamantine dans la racine et dans la graine, mais on n'a pas pu en découvrir dans la tige ni dans les feuilles de la plante.

Oréoséline. — *Produits de métamorphoses de l'athamantine.* Ce

Digitized by Google

corps remarquable a une tendance très prononcée à se diviser, sous l'influence catalytique, en acide valérique hydraté et en un autre corps indifférent qu'ils ont désigné par *orosélone*, et que je propose d'appeler *oréosélone*, pour ne pas altérer le mot fondamental dont il dérive.

Athamantine et acide chlorhydrique. Lorsqu'on expose de l'athamantine en poudre à une atmosphère d'acide chlorhydrique, elle absorbe ce dernier et se réduit, en vertu de la chaleur produite, en un liquide qui cristallise ensuite en cristaux fibreux. Cette combinaison est difficile à obtenir à l'état de pureté, parce qu'avant que toute l'athamantine se soit combinée avec l'acide chlorhydrique, une partie de la combinaison commence déjà à se diviser en oréosélone et en acide valérique hydraté, qui ne reste pas en combinaison avec l'acide chlorhydrique. La combinaison qu'on a pu se procurer avec beaucoup de soin contenait 13,32 p. 100 de chlore; d'après le calcul du poids atomique de l'athamantine elle aurait dû en contenir 14,07 p. 100.

Si l'on commence par laisser l'athamantine se saturer de gaz chlorhydrique sec, et si l'on chauffe ensuite la combinaison dans un courant d'acide carbonique, l'acide valérique passe à la distillation et se condense dans le récipient, tandis que l'acide chlorhydrique et l'acide carbonique s'échappent. Quand il ne passe plus d'acide valérique, le résidu est l'oréosélone, dont le poids, dans une expérience, montait à 56,18 p. 100 de celui de l'athamantine employée.

L'oréosélone que fournit cette opération est une masse amorphe, poreuse, blanc-grisâtre, inodore et insipide, qui fond à 190° et se prend par le refroidissement en masse amorphe jaune d'ambre. Une chaleur plus forte la décompose. Elle est insoluble dans l'eau, et ne se dissout qu'en faible quantité dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions sont jaunes. Une dissolution saturée dans l'alcool bouillant dépose des aiguilles jaunâtres, groupées en forme de verrues ou de choux-fleurs.

Quand on dissout l'oréosélone fondue dans l'alcool bouillant, elle ne cristallise pas par le refroidissement, mais se dépose en gouttes jaunes et reste amorphe. L'hydrate potassique dilué en dissout une petite quantité, et donne une dissolution jaune; quand la lessive est plus concentrée, elle prend une couleur orange et dépose ensuite des flocons jaune pâle. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	74,70	14	74,37
Hydrogène . . .	4,57	10	4,41
Oxygène. . . .	20,73	3	21,22

$=C^{14}H^{10}O^{3}$, formule qui est celle de l'acide benzoïque anhydre. Les différentes analyses ont toutes donné un excès de carbone, 74,79 à 74,88 p. 100;

Digitized by Google

mais l'on ne peut cependant pas calculer d'autres formules qui rendraient mieux compte de la décomposition de l'athamantine.

	1 at. d'oréosélone	= 14C + 10H + 8O
	1 at. d'acide valérique hydraté	= 10C + 20H + 4O
donnent	1 at. d'athamantine	= 24C + 30H + 7O

D'après ce calcul, l'athamantine doit fournir 52,7 p. 100 d'oréosélone, et ils en ont obtenu 56,18. Ils attribuent cet excès à un reste d'athamantine non décomposée.

Oréoséline. — Lorsqu'on fait bouillir dans de l'eau de l'athamantine saturée de gaz acide chlorhydrique, elle s'y dissout; l'acide valérique passe à la distillation, et l'on obtient, par le refroidissement de la liqueur, de longues aiguilles blanches.

Ce corps, auquel ils n'ont pas donné de nom, pourrait être désigné par *oréoséline*, puisqu'il renferme 1 at. d'oréosélone et les éléments de 1 at. d'eau. Quand on le chauffe, il fond et ne se prend que longtemps après le refroidissement en masse cristalline. Une chaleur trop forte le décompose. Il est soluble dans l'eau bouillante, et cristallise, par le refroidissement, en aiguilles d'une blancheur éblouissante; il est très peu soluble dans l'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement et le déposent à l'état cristallisé. Les alcalis caustiques le dissolvent et donnent des dissolutions jaunes d'où les acides le précipitent en aiguilles blanches. Il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	69,15	14	68,89
Hydrogène. . .	5,01	12	4,91
Oxygène. . . .	25,84	4	26,20

Il est, par conséquent, isomérique avec l'acide benzoïque hydraté.

L'*athamantine* et l'*acide sulfureux* donnent lieu aux mêmes réactions. Elle absorbe un poids atomique de gaz acide sulfureux sec, et se réduit en un liquide huileux, limpide, d'un jaune brunâtre, qui, à 110°, dégage de l'acide valérique et de l'acide sulfureux, et laisse pour résidu de l'oréosélone, dont la composition est identique avec celle de l'oréosélone produite par l'acide chlorhydrique.

L'*acide sulfurique* décompose l'athamantine de la même manière ; mais il est difficile d'éviter une décomposition de l'oréosélone. Lorsqu'on mélange l'acide sulfurique avec un peu d'eau et qu'on le refroidit, la dissolution se colore peu. Si, ensuite, on étend avec de l'eau, l'oréosélone se précipite abondamment en flocons jaunes, et l'on peut séparer l'acide valérique par la distillation, après avoir filtré la liqueur. L'oréosélone a cependant subi

Digitized by Google

pendant cette opération une certaine altération ; car elle ne cristallise pas de la dissolution alcoolique, mais s'en dépose à l'état amorphe. On ne peut pas l'obtenir d'une composition uniforme dans deux préparations différentes ; elle renferme constamment plus d'hydrogène et moins de carbone que celle qui résulte de la préparation par l'acide chlorhydrique.

L'acide valérique qu'on a obtenu par la distillation de la liqueur acide était troublé par une petite quantité d'un corps cristallin, mais il possédait, du reste, la composition et les propriétés de l'acide valérique. Le corps qui le troublait en a été séparé par le filtre et a présenté toutes les propriétés de l'oréoséline ; mais ils n'ont pas pu s'en procurer suffisamment pour le soumettre à l'analyse et confirmer cette supposition.

La *potasse caustique* exerce la même action sur l'athamantine. Une lessive très concentrée la dissout à froid, mais une dissolution diluée exige le concours de l'ébullition. La dissolution est d'un brun-rouge foncé; l'acide sulfurique en précipite de l'oréosélone jaune et altérée, à peu près comme celle que produit l'acide sulfurique. La distillation du liquide acide fournit de l'acide valérique troublé par un peu d'oréoséline.

La composition de l'oréosélone varie un peu dans les différentes préparations. Quand elle vient d'être lavée, elle se dissout à l'état humide dans l'ammoniaque caustique, et donne une dissolution jaune qui produit, avec l'acétate plombique, un précipité d'un beau jaune. Ce précipité a été analysé et n'a pas donné des résultats constants : cependant ils s'approchent tous de la formule $2\dot{P}b + C^{14}H^{10}O^{3}$. L'on n'a pas pu découvrir parmi les produits de la réaction de la potasse d'autres corps que l'oréosélone, l'acide valérique et un peu d'oréoséline.

Limonine. — M. *Schmidt* (1) a analysé, sous la direction de M. *Wœhler*, la matière amère des pepins de citrons et d'oranges (la limonine de M. *Bernays*, Rapport 1841, p. 179), et l'a appelée *limone* (2). Elle produit des cristaux microscopiques qui appartiennent au système rhomboïdal. Elle ne subit aucune modification à 200°. A 224°, elle fond, et se prend, par le refroidissement, en masse amorphe. La dissolution dans l'acide acétique la dépose à l'état cristallisé. Elle est peu soluble dans l'eau, dans l'éther et dans l'ammoniaque; mais l'alcool et l'acide acétique la dissolvent facilement, et la potasse caustique encore mieux ; les acides la pré-

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 338.

(2) Le raisonnement qui a conduit à raccourcir le nom est de conserver la terminaison *ine* exclusivement pour les alcalis végétaux. Cette raison est bonne en elle-même; mais maintenant que le nombre des matières végétales qui se terminent par *ine*, sans être des bases, est si grand, ce changement ne sert à rien.

Digitized by Google

cipitent sans altération de la dissolution dans cette dernière. La dissolution alcoolique est neutre, et la dépose à l'état cristallisé, ainsi que celle dans l'acide acétique, et les cristaux ne contiennent pas d'acide. Ces dissolutions ne précipitent aucun sel métallique. Avec l'acide sulfurique, elle produit une dissolution rouge, d'où l'eau la précipite sans altération. Elle ne donne pas lieu à un acide sulfurique copulé. Elle se dissout dans l'acide nitrique sans s'altérer; la dissolution peut être portée à l'ébullition, et l'eau la précipite ensuite à l'état primitif. Elle n'éprouve pas non plus de changement quand on la fait bouillir dans de l'acide chromique. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	66,13	42	66,17
Hydrogène. . .	6,57	50	6,55
Oxygène. . . .	27,30	13	27,32

$= C^{42}H^{50}O^{13}$. Elle renferme, par conséquent, 2 at. d'oxygène de plus que la phloridzine; mais tous les essais de réduction qu'on a faits pour la convertir en phloridzine ont échoué.

Asparagine. — M. *Piria* (1) a communiqué des détails très intéressants sur l'asparagine. M. *Menici* avait trouvé dans une plante, la *vicia sativa* (vesce) étiolée, une matière cristallisable, qu'il avait donnée à M. *Piria* pour l'examiner. Comme la quantité de matière dont M. *Piria* pouvait disposer n'était pas suffisante, il a semé 10 livres de vesces dans du terreau de jardin et a fait croître ces plantes dans une chambre obscure, où elles sont devenues assez grandes et juteuses. Il les a hachées et exprimées; il a fait coaguler le suc par l'ébullition, l'a filtré et évaporé jusqu'à un certain point, et a obtenu des cristaux d'asparagine colorés en assez grande abondance; l'évaporation de l'eau-mère en a encore fourni un peu, de sorte qu'en tout il en a obtenu 240 grammes, qui se sont réduits à 150 grammes d'asparagine parfaitement pure, après leur avoir fait subir plusieurs cristallisations et les avoir traités par le charbon animal. Il a reconnu l'asparagine, soit par ses propriétés, soit par sa composition; cette dernière a été déterminée par l'analyse élémentaire (2).

(1) Comptes-rendus, 16 sept. 1844.

(2) Il faut qu'il y ait une erreur d'impression dans les nombres indiqués dans le mémoire; car ils n'expriment pas la composition de l'asparagine, ainsi qu'on peut en juger de la comparaison suivante :

	M. *Piria*.	M. *Pelouze* Asparagine ordinaire.
Carbone.	31,80	39,31
Hydrogène.	6,85	6,36
Nitrogène.	42,54	22,49
Oxygène.	18,80	31,84

Digitized by Google

Les graines ne contiennent pas d'asparagine ; mais la plante verte en renferme, quoiqu'en bien moins grande quantité que la plante étiolée ; dès que la floraison commence et que les graines commencent à se développer, l'asparagine disparaît de la plante. M. *Piria* a fait observer que l'albumine, la forte proportion d'asparagine et d'autres éléments qui ont été trouvés dans les vesces qu'il a fait croître dans l'obscurité, n'ont pas pu être tirés de l'air sous l'influence de la lumière, mais qu'ils sont dus à la graine et au terreau dans lequel elles ont crû.

Le suc qu'on a abandonné à lui-même, sans l'avoir coagulé préalablement par l'ébullition, s'est recouvert de moisissure et a exhalé une odeur fétide : toute l'asparagine a disparu ; et, dans une autre expérience, où l'on a rajouté de l'asparagine cristallisée, cette dernière a disparu également, et, à sa place, il a obtenu, après avoir filtré et évaporé, du succinate ammonique cristallisé, dont il a déterminé la composition par l'analyse par combustion.

L'asparagine anhydre, d'après M. *Liebig*, est $C^4H^8N^2O^3$; le succinate ammonique est $C^4H^{12}N^2O^4$. Par conséquent l'asparagine peut donner lieu à du succinate ammonique, en s'emparant de 2 équivalents d'hydrogène et de 1 at. d'oxygène.

MATIÈRE CRISTALLISABLE DANS LA CONVALLARIA MAJALIS. — M. *Walz* (1) a extrait de la manière suivante une matière cristallisable de l'herbe de *convallaria majalis* séchée et pulvérisée. La poudre a été épuisée par de l'alcool de 0,84 D, et la dissolution mélangée avec de l'acétate plombique, tant qu'il se formait un précipité. La dissolution ayant été filtrée, l'on a précipité la majeure partie de l'oxyde plombique par l'acide sulfurique, et le reste par l'hydrogène sulfuré. On a ensuite distillé l'alcool aux deux tiers, rajouté un volume égal d'eau chaude, et versé le mélange dans un vase assez long. Pendant le refroidissement, il s'est déposé des flocons volumineux qui ont formé, à la longue, un dépôt cristallin. La liqueur était jaune après s'être clarifiée. Le précipité vert-brun a été recueilli sur un filtre, où on l'a lavé avec un peu d'eau, puis on l'a fait digérer dans de l'éther, qui en a extrait de la cire, de la graisse, de la résine et de la chlorophylle, et l'a rendu presque incolore. On l'a ensuite redissous dans de l'alcool de 0,84 D, et fait digérer avec du charbon animal jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore, puis on l'a filtrée ; on a séparé la moitié de l'alcool par la distillation, on a ajouté un volume égal d'eau chaude, et l'on a laissé refroidir le mélange, qui a déposé pendant ce temps des écailles cristallines satinées d'un blanc éblouissant, qui ont augmenté de manière à convertir la dissolution en une bouillie. Quand on ajoute une plus grande quantité d'eau, elles se précipitent plus rapide-

(1) Jahrb. für pr. Pharm., VIII, 84.

Digitized by Google

ment; on les a ensuite recueillies sur un filtre, et l'eau-mère en a encore fourni un peu par l'évaporation. Cette substance s'agglutine par la dessiccation et forme une masse blanche et cassante, dans laquelle on distingue, au microscope, une structure écailleuse. Elle a une saveur amère qui gratte au cou, particulièrement la dissolution alcoolique. Elle est presque insoluble dans l'eau et dans l'éther. Les autres propriétés n'ont pas été décrites, et on ne lui a pas donné de nom.

PUNICINE. — M. *Righini* (1) a désigné par *punicine* une matière âcre et incristallisable qu'il a extraite de l'écorce de la racine du grenadier. Il se procure un extrait dans l'alcool faible, évapore à siccité, broie le résidu avec 1/8 d'hydrate potassique, arrose le mélange avec 8 p. d'eau bouillante, fait bouillir quelques instants, filtre, et précipite ensuite par l'acide sulfurique, avec la précaution de n'en pas ajouter un excès. La punicine se précipite dans la liqueur chaude sous la forme d'une huile qui se fige plus tard et prend l'aspect d'une résine. Elle est d'un blanc jaunâtre; elle a une odeur particulière analogue à celle de la vératrine impure, et une saveur âcre. Elle se dissout dans les acides et en est précipitée par l'ammoniaque. Il faut espérer qu'elle sera mieux étudiée.

GÉINE (GEUMBITTER). — M. *Buchner* maj. (2) a analysé la racine de *geum urbanum*, et y a trouvé une matière amère particulière qui se rapproche de la classe des acides, et qu'il a appelée *geumbitter*, géine. Voici comment il la prépare. Il mélange la racine pulvérisée avec 1/3 de son poids d'hydrate calcique, et la fait digérer avec de l'alcool à 40 p. 100. Il obtient de cette manière une dissolution jaune de vin, dont il chasse l'alcool par la distillation. L'acide tannique se sépare dans cette opération, et la dissolution contient ensuite une combinaison de la matière amère avec la chaux, et, en outre, du chlorure calcique et de l'acétate calcique. Il l'évapore à siccité au bain-marie, fait digérer le résidu avec de l'alcool de 0,833 D, et filtre la dissolution jaune pâle pendant qu'elle est chaude. Pendant le refroidissement, elle se gélatinise sans se troubler, propriété que possède la combinaison de la matière amère avec la chaux. A 60°, elle redevient liquide. Il l'évapore à siccité, redissout le résidu dans de l'eau, précipite la chaux par l'acide oxalique, sépare le sel calcique par le filtre, sature l'acide libre par du carbonate plombique, filtre et évapore à siccité.

En redissolvant ensuite la masse jaune et amorphe dans de l'alcool, ce dernier laisse un résidu de chlorure plombique; il précipite enfin les dernières traces de plomb par l'hydrogène sulfuré, évapore la liqueur à siccité sans la filtrer, et reprend la masse noire par l'alcool, qui laisse, après

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 298.
(2) Buchner's Rep. Z. R., xxxv, 184.

Digitized by Google

l'évaporation, la matière amère sous la forme d'un extrait jaune de miel transparent et parfaitement neutre.

Ces expériences ne prouvent point que le corps qu'il a obtenu en dernier lieu ne soit pas une combinaison du principe amer avec de l'alcali; car M. *Buchner* fait observer qu'il se dissout dans l'eau froide en la troublant, tandis que la dissolution dans l'eau chaude est limpide et que les acides en précipitent une matière blanche, réaction qu'on ne peut comprendre qu'en supposant que l'acide sature une base qui la rendait soluble. Le précipité se redissout de nouveau dans un alcali. Cette question requiert de nouvelles recherches.

Quant aux propriétés de ce principe amer, M. *Buchner* a cité les suivantes : il est amorphe, ne contient pas de nitrogène, se dissout très peu dans l'eau et facilement dans l'alcool et dans l'éther; avec les alcalis, la chaux et l'oxyde plombique, il produit des combinaisons très solubles dans l'eau et l'esprit de vin, et qui sont incristallisables. La dissolution alcoolique chaude de la combinaison calcique se gélatinise par le refroidissement quand elle contient un excès de principe amer. Les acides le précipitent de la dissolution dans l'alcali ; le précipité est blanc, se redissout dans l'alcool et dans l'éther, et laisse, après l'évaporation de ces dissolutions, une masse résineuse presque incolore, de sorte qu'il paraît qu'il est incolore à l'état de pureté parfaite. L'acide sulfurique concentré et froid le convertit en une matière colorante rouge, et l'acide nitrique chaud en une matière colorante jaune.

Produits de la fermentation alcoolique. — Ferment. — M. *Mulder* (1) a fait sur la formation et la composition du ferment une recherche approfondie, qui est sans contredit la plus claire et la plus intelligible de toutes celles qui ont été publiées jusqu'à ce jour.

Son Mémoire est divisé en trois parties. La première traite *de la manière dont on brasse le ferment à Schiedam en Hollande.* Les éclaircissements pratiques que contient cette partie sont d'une haute importance; mais ils sont plutôt du ressort de la technologie et sortent du cadre de ce Rapport.

La seconde traite *de la formation du ferment dans le moût de bière, dans le moût de vin et dans le moût de groseilles*, qu'il considère chacun séparément.

Le moût de bière qui se forme en brassant de la drèche dans de l'eau à une certaine température, opération par laquelle la diastase de la drèche convertit la fécule en sucre fermentescible et en dextrine, contient ces dernières substances, et en outre de l'albumine non coagulée et les autres éléments solubles de l'orge. Lorsqu'après l'avoir filtré on l'abandonne à

(1) Sheik. Onderzœk, II, 409.

Digitized by Google

lui-même à une température de 18° à 26°, il entre en fermentation, sans qu'il soit nécessaire d'y ajouter du ferment (bien qu'une addition semblable accélère et favorise considérablement la fermentation). La liqueur, qui était claire auparavant, se trouble de plus en plus; il se forme du ferment qui se sépare, et la fermentation devient d'autant plus vive que la quantité de ferment qui se sépare augmente. Si l'on sépare le précipité lorsque la fermentation est arrivée à la moitié de son travail, et si l'on abandonne de nouveau la liqueur filtrée à elle-même, elle recommence à fermenter, mais moins vivement, se trouble et dépose du ferment. Si l'on recueille le précipité sur un filtre et si on l'examine au microscope, on le trouve composé de cellules (1) fermées et pleines intérieurement. Elles contiennent un corps congénère avec la protéine.

Ce précipité constitue le ferment de bière. Lorsqu'on en met dans une dissolution de sucre de raisin pur ou de sucre de fruits, qui ne pourrait pas fermenter à elle seule, il y détermine la fermentation alcoolique avec le dégagement ordinaire d'acide carbonique. Bien que les cellules soient fermées, elles laissent sortir la combinaison de protéine en vertu de l'exosmose, tandis que le sucre entre et la remplace, et c'est cette matière analogue à la protéine qui devient la cause de la fermentation, en vertu de laquelle le sucre ainsi qu'elle-même se détruisent chacun de sa manière; le sucre se convertit en alcool et en acide carbonique, la protéine en ammoniaque et autres matières qui ne se forment pas sans la présence du sucre, de sorte que si l'on considère cette matière analogue à la protéine comme étant le ferment pour le sucre, on peut envisager le sucre comme un ferment pour cette matière. Si le sucre est en excès, la fermentation s'arrête dès que la combinaison de protéine est détruite en entier; l'on voit cependant que le ferment qu'on a ajouté paraît encore exister. Ce qui reste à cette époque n'est toutefois pas du ferment, mais seulement les cellules qui sont dépourvues de la combinaison de protéine; elles sont entières et pleines de la liqueur qui les entoure, ou déchirées, et ne sont plus que la matière qui sert à former les cellules que nous avons désignées dans ce qui précède par amylon, et qui ne jouit nullement de la faculté d'engendrer la fermentation. La forme de la cellule et la pellicule qui la constitue n'ont aucune influence sur la fermentation. La cellule n'a donc d'autre but que de renfermer la matière qui détermine

(1) Dans le Rapport précédent, p. 303, nous avons vu que M. *Mulder* considère ces cellules comme une espèce de plante cryptogame vivante, analogue au *byssus flos aquæ*; j'ai émis à cette occasion quelques doutes sur l'existence d'une organisation vivante dans ce produit chimique. L'opinion qu'on peut avoir à cet égard n'a toutefois aucune influence sur la manière d'envisager la formation, l'action et la destruction du ferment, qui sont indépendantes de cette question.

Digitized by Google

la fermentation ; elle permet de séparer cette dernière sous forme de précipité, d'une liqueur en fermentation, pour la transporter dans une autre qui entrera elle-même en fermentation ; mais l'on peut se convaincre par l'expérience suivante que ce n'est ni la cellule ni la forme de globule, mais bien la matière renfermée qui est la cause de la fermentation. Lorsqu'on délaie avec de l'eau tiède le ferment qu'on a séparé, et qu'on les laisse quelque temps en contact, la protéine sort de la cellule par exosmose et l'eau y entre ; si l'on filtre l'eau, et si après l'avoir mélangée avec du sucre on la place à une température convenable pour la fermentation alcoolique, elle entre en vive fermentation. On peut de cette manière enlever avec de l'eau pure la majeure partie de la protéine à l'état de dissolution et obtenir ensuite les cellules dépourvues de toute espèce d'activité. L'on arrive plus vite et d'une manière plus complète au même résultat, si, au lieu d'employer de l'eau pure, on arrose le ferment avec une dissolution de sucre concentrée, et qu'on expose le mélange à une température à laquelle la fermentation ne peut pas commencer. La dissolution sucrée, en vertu des lois d'endosmose et d'exosmose, pénètre dans les cellules, la protéine en sort, et la dissolution de sucre se convertit ainsi, à une température convenable, en un ferment liquide, tandis que la partie insoluble perd sa force entièrement ou presque complétement.

M. *Mulder* cite plusieurs raisons qui l'ont conduit à supposer que la membrane amylacée des globules de ferment est engendrée par la dextrine contenue dans le moût, et dont les éléments éprouvent par la fermentation une permutation qui lui donne naissance. M. *Mulder* la désigne continuellement dans son Mémoire par *cellulose ;* mais il n'entend pas par là le xylon ou cellulose du bois, et fait observer qu'il serait convenable de les distinguer par des noms différents pour ne pas les confondre, mais il ne l'a pas fait.

Le moût de vin et le jus de groseilles (M. *Mulder* fait allusion ici au jus de groseilles rouges — aalbessensap), qui ne contiennent pas de dextrine, fermentent d'eux-mêmes, sans qu'on ajoute du ferment ; mais il ne s'y forme pas des globules de ferment entourés d'une membrane amylacée.

Je ne crois pas qu'on puisse admettre comme démontré, en se fondant sur cet exemple du jus de groseilles, que lorsque la dextrine manque, le ferment qui se précipite n'affecte pas la forme cellulaire ; car le moût de vin clair, qui entre de lui-même en fermentation, ainsi que les vins doux, lorsqu'ils recommencent à fermenter une seconde fois, se troublent et déposent un ferment qui possède la forme globulaire et qui détermine la fermentation du sucre lorsqu'on ne l'y laisse pas trop longtemps. Il paraîtrait d'après cela qu'il ne serait pas exact de restreindre la formation d'amylon, dans le ferment, au seul cas où la présence de la dextrine peut l'engendrer, à moins que la composition du sucre de fruits ne permette une expli-

Digitized by Google

cation également bien admissible, que la dextrine à l'égard de la formation de l'amylon aux dépens de ces éléments.

La combinaison de protéine qui est la cause de la fermentation n'est ni de l'albumine ni de la gélatine végétale ; il faut qu'elle éprouve une certaine modification avant de pouvoir déterminer la fermentation, car il n'y a jamais de fermentation dans les raisins, les groseilles et les fruits doux, tant qu'ils sont préservés de l'action de l'air par l'enveloppe extérieure ; mais elle commence, ainsi que les expériences connues de M. *Gay-Lussac* le prouvent, dès que l'air vient en contact avec le jus. L'albumine contenue dans le jus se convertit, à l'air, en une combinaison de protéine avec l'oxygène, qui ne se trouve pas dans la plante vivante, probablement pas non plus dans les animaux vivants, et qui constitue le premier germe actif des métamorphoses que la protéine éprouve pendant la fermentation. M. *Mulder* prétend qu'elle passe à l'état d'oxyprotéine, et qu'elle absorbe successivement plusieurs atomes d'oxygène jusqu'à ce qu'elle se convertisse finalement en acétate ammonique, acide carbonique et eau. Cette supposition ne trouve une confirmation jusqu'à présent que dans la circonstance que la liqueur fermentée contient réellement, outre l'alcool, de l'acétate ammonique, dont l'ammoniaque ne peut devoir son origine qu'au corps analogue à la protéine. Il est, en outre, fort probable que la gélatine végétale (peut-être aussi la mucine) éprouve, en vertu de la protéine qu'elle contient, des métamorphoses analogues à celles qu'éprouve l'albumine, et qui donnent naissance à du ferment actif.

Le ferment se détruit d'une manière toute différente lorsqu'il n'est pas en contact avec du sucre ; il éprouve évidemment une putréfaction accompagnée de gaz fétides.

Les liqueurs qui fermentent renferment quelquefois, quoique rarement, de la pectine ; mais on ne peut attribuer à cette dernière aucune part à la fermentation alcoolique, à moins qu'elle ne se convertisse préalablement en sucre ; elle paraît, d'un autre côté, être plutôt un obstacle et contribuer à la fermentation visqueuse.

M. *Thénard* a trouvé que du sucre qui avait fini de fermenter laissait, après l'évaporation de la liqueur spiritueuse, une matière extractive dont le poids équivalait à 4 p. 100 du poids du sucre employé. Il est réellement curieux qu'aucun des chimistes qui se sont occupés depuis lors d'expériences sur le ferment et la fermentation, n'ait répété cette expérience et ne l'ait étudiée dans des circonstances différentes. La composition du sucre conduit à une séparation exacte en alcool et acide carbonique, et il n'y a pas de raison pour supposer que cet extractif soit un produit secondaire. D'après M. *Thénard*, il ne faut que 1 1/2 partie de ferment y compris les membranes des cellules, pour convertir 100 p. de sucre en alcool et acide carbonique. Il paraîtrait, d'après cela, que l'origine de

Digitized by Google

l'extractif est due à autre chose. M. *Mulder* croit que le sucre employé par M. *Thénard* n'était pas pur; mais cette supposition est inadmissible en présence de la quantité du résidu. En revanche, à l'époque à laquelle M. *Thénard* a fait ces expériences, l'on ignorait bien des choses qui sont bien connues actuellement. Nous savons maintenant que tandis qu'une partie du sucre éprouve par la fermentation la décomposition normale, une autre portion plus ou moins considérable peut, sous l'influence de circonstances accessoires, se convertir en sucre de manne et en acide lactique, et en outre, que lorsqu'on emploie du sucre de canne cristallisé, il se convertit préalablement, sous l'influence catalytique du ferment, en sucre de fruits. Or, si toute la masse n'a pas achevé de fermenter, ce dernier restera dans la liqueur sous la forme d'un extrait. De plus, si on emploie un excès de ferment pour faire complétement fermenter le sucre, cet extrait peut être la combinaison de protéine oxygénée et soluble que nous apprendrons à connaître plus bas. Sans de nouvelles expériences sur des quantités pesées de sucre pur et de ferment pur, dans lesquelles on s'appliquera à rechercher scrupuleusement jusque dans les moindres détails la nature et la quantité des substances qui se forment, nous resterons sur le terrain trompeur des hypothèses; mais de grandes et importantes découvertes seront la récompense du chimiste qui entreprendra ce travail s'il a le regard pénétrant et clairvoyant et un jugement sain. Maintenant que la nature du ferment est connue, ces expériences seront possibles, peut-être même faciles, tandis qu'auparavant cette entreprise n'aurait présenté aucune chance de succès. Elle conduirait sans aucun doute à tous les éclaircissements désirables si elle était exécutée sous la direction de M. *Mulder*.

Pendant la fermentation il se forme des produits accessoires en petites quantités, qui ne deviennent appréciables que lorsqu'on opère sur de grandes masses; telles sont les huiles, l'alcool amylique, l'acétate et œnantate éthylique. M. *Mulder* n'attribue pas ces produits au sucre ni au ferment, mais aux autres matières étrangères contenues dans le moût de vin, le moût de bière et le moût de pommes de terre; car ils sont différents pour chacune de ces liqueurs fermentescibles.

Enfin, dans la fermentation du moût de bière, on obtient deux espèces de ferments, la levûre et la lie baissière. Le premier se rend à la surface sous forme d'une écume, et s'y maintient longtemps avant de tomber au fond; le second ne s'élève pas, et reste dans le dépôt insoluble. Ils n'exercent pas tous deux la même action; le premier produit une fermentation subite et très vive, tandis que le second donne lieu à une fermentation lente et très prolongée, qui est celle que l'on recherche dans la fabrication de la bière de Bavière. Il est évident que ces deux espèces de ferments doivent présenter une différence de composition; mais il serait difficile de la mettre en évidence par une recherche chimique, à moins qu'elle ne con-

Digitized by Google

sistât dans une quantité plus ou moins considérable de la combinaison de protéine.

La troisième partie du Mémoire comprend les *expériences analytiques proprement dites du ferment.* Dans ce qui précède nous avons vu d'une manière descriptive ce que c'est que le ferment, savoir, une combinaison de protéine renfermée dans des cellules globulaires d'amylon; il s'agit maintenant de le prouver par l'analyse élémentaire.

Il n'est pas possible de soumettre le ferment à l'analyse, tel qu'on l'obtient après la préparation de la bière et après l'avoir lavé avec un peu d'eau froide pour enlever les matières étrangères que contenait le moût, parce qu'on ne l'obtient pas à l'état chimiquement pur; car les éléments de la liqueur pénètrent par exosmose dans les globules de ferment, et ne peuvent pas en être extraits sans entraîner une altération dans la composition. Il renferme aussi de l'acide acétique, dont la quantité augmente de plus en plus au contact de l'air. Cette espèce de ferment contient en outre un autre élément qui, à la vérité, n'exerce aucune influence sur la production de la fermentation, mais qui paraît être combiné chimiquement avec la protéine : je veux parler du phosphate calcique avec un certain excès d'acide phosphorique, qui se trouve mélangé avec quelques autres éléments ordinaires des cendres de végétaux, dans le résidu de cendres que laisse le ferment après l'incinération. Il constitue environ 10 p. 100 du poids du ferment sec. Il renferme aussi une petite quantité des matières grasses contenues dans l'orge.

La première question qu'il s'agit de résoudre est de savoir quelle est la nature et la composition de la matière qui constitue le tissu des globules. Cette composition étant connue, on peut calculer celle du ferment d'après les analyses par combustion de ce dernier.

L'amylon enveloppe si bien la combinaison de protéine, que ni l'eau ni les acides ne peuvent l'extraire complétement; lorsqu'au contraire on fait bouillir le ferment avec de la potasse caustique, il se dissout complétement, ce qui prouve que le tissu des cellules n'est pas du xylon. Après plusieurs essais pour séparer le tissu cellulaire de la combinaison de protéine, on a finalement réussi, en traitant le ferment par une quantité convenable d'une dissolution de potasse caustique d'une force moyenne, et faisant bouillir; la protéine se dissolvait et formait une dissolution brune, qui dissolvait en même temps une petite quantité de tissu cellulaire. Pour enlever les dernières traces de protéine sans dissoudre le résidu d'amylon, on a traité ce dernier successivement par l'ammoniaque caustique et par de l'acide chlorhydrique étendu, puis on l'a lavé à l'eau pure. Après cette opération, on l'a obtenu à l'état de gelée demi-transparente et gonflée, parfaitement semblable à celle que fournit l'amylon du tissu cellulaire de la mousse d'Islande (*sphæroroccus cripus*). Dans cet état il est insoluble

Digitized by Google

dans l'eau ; il se dissout à froid dans la potasse caustique concentrée ; il ne produit pas de xyloïdine avec l'acide nitrique, et se convertit, sous l'influence des acides étendus, en acide ulmique et acide humique. Il contient dans cet état 0,83 p. 100 de cendres.

On obtient le même corps en traitant le ferment par le chlore. Séché à 140° et déduction faite des cendres, il a fourni, C=75,12 :

	Trouvé.				
	Pas très pur.	Pur.	Préparé par le chlore.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	44,65	— (1)	44,54	12	44,49
Hydrogène. . .	6,39	6,11	6,41	20	6,16
Oxygène. . . .	48,97	—	49,05	10	49,35

Il possède, par conséquent, exactement la même composition et les mêmes propriétés que l'amylon.

Le ferment dans son entier, et séché à 130°, a donné 10,29 p. 100 de cendres fusibles. Séché à la même température et déduction faite des cendres, il a donné les résultats suivants, calculés d'après l'ancien poids atomique du carbone, C=76,730 :

	Trouvé.		Calculé d'après 70,0 de protéine et 30,0 d'amylon.
Carbone. . .	51,91	51,74	52,25
Hydrogène . .	7,17	7,14	6,66
Nitrogène . .	11,08	11,08	11,20
Oxygène. . .	29,84	30,04	29,89

Ces résultats prouvent que la combinaison de protéine constituait 0,7 et l'amylon 0,3 du poids du ferment.

Ce rapport n'est toutefois pas invariable. M. *Mulder* a analysé plusieurs ferments provenant de préparations différentes, et a trouvé que la quantité de protéine qu'ils contenaient variait entre 0,55 et 0,7.

L'*alcool* avec lequel on fait bouillir le ferment ne lui fait pas subir d'autre modification que de lui enlever une très petite quantité de graisse, une trace seulement ; il n'extrait point de gélatine végétale.

L'*acide chlorhydrique* dissout la protéine ; mais à chaud il la décompose, produit de l'ammoniaque, de l'acide ulmique et de l'acide humique, et laisse de l'amylon insoluble, coloré en brun foncé par de l'acide humique, et qui se dissout facilement dans la potasse caustique.

L'*acide acétique* dissout en grande partie la protéine, qui peut en être précipitée par du carbonate ammonique, sans entraîner des éléments

(1) Dans les résultats numériques de l'acide carbonique obtenu par l'analyse, il y a une faute d'impression qui conduit, pour le carbone, à un nombre différent de celui qui est indiqué dans le Mémoire.

Digitized by Google

inorganiques, qui donneraient lieu à des cendres. Après avoir été bien lavée et séchée à 130°, elle a donné :

Carbone.	54,35
Hydrogène	7,04
Nitrogène.	16,03
Soufre.	0,25
Oxygène	22,33

On n'y a point trouvé de phosphore. M. *Mulder* représente cette composition par la formule 15 $(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}) + S$, qui suppose la même quantité de soufre que dans le cristallin de l'œil. D'après le calcul de l'analyse élémentaire de la partie insoluble dans l'acide acétique, la moitié était de l'amylon, et l'autre moitié une combinaison de protéine.

L'*ammoniaque* n'extrait qu'une très petite quantité de protéine.

L'*eau* extrait, outre la protéine, de l'acide phosphorique libre, du phosphate calcique en dissolution dans ce dernier, et de l'acide acétique. On trouve aussi dans la dissolution un peu de dextrine, qui était contenue auparavant dans le ferment, ou bien qui a été formée par l'action prolongée de l'eau sur l'amylon. La première supposition est toutefois la plus probable ; car, si l'on continue les lavages tant que l'eau froide dissout quelque chose, ce qui exige beaucoup de temps, le résidu insoluble n'en contient plus. La combinaison de protéine absorbe l'oxygène de l'air avec une grande affinité ; et après l'évaporation de la dissolution aqueuse, il reste une masse jaune-brun déliquescente, analogue à un extrait, et qui contient de l'acide phosphorique libre. Lorsqu'on fait bouillir le ferment lavé convenablement, dans de l'eau, celle-ci dissout encore une quantité notable de la combinaison de protéine, qui se convertit, dans cette opération, en une oxy-protéine supérieure à celle qu'on peut obtenir avec les combinaisons de protéine tirées du règne animal, et devient insoluble et extractiforme. Il se dissout aussi beaucoup d'acide phosphorique libre et de phosphate calcique, qui, ne pouvant être enlevés par des lavages à l'eau froide, étaient contenus évidemment sous forme de combinaison chimique avec le corps analogue à la protéine et qui accompagnent ce dernier pendant sa suroxydation pour former avec lui un corps soluble dans l'eau.

Après l'évaporation il est resté un extrait brun-rouge déliquescent qui, après avoir été dissous dans l'eau une couple de fois et précipité par l'alcool, puis séché fortement et incinéré, a laissé 39,59 p. 100 de cendres, acides par la présence d'acide phosphorique, fusibles à une température élevée, et déliquescentes à l'air.

L'analyse par combustion, déduction faite des cendres, a donné, C= 76,436 :

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	43,47	40	43,65
Hydrogène. . .	6,59	74	6,59
Nitrogène . . .	12,68	10	12,64
Oxygène. . . .	37,26	26	37,12

Ce résultat conduit à

1 at. de protéine	$= 40C + 62H + 10N + 12O$	
8 at. d'oxygène et 6 at. d'eau	$= 12H + 14O$	
	$= 40C + 74H + 10N + 26O$	

c'est-à-dire à 1 at. d'octoxyprotéine et 6 at. d'eau; mais M. *Mulder* attribue cependant ces atomes à l'acide phosphorique libre et aux sels.

Pour acquérir une plus grande certitude sur la nature de ce corps, M. *Mulder* a fait une foule d'analyses de l'extrait de ferment par l'eau bouillante; mais, pour éviter le lavage à l'eau froide, qui exige tant de temps pour être complet, il a fait digérer la décoction avec du carbonate calcique, pour séparer l'acide phosphorique et le phosphate calcique; ensuite il l'a desséché et l'a soumis à l'analyse.

Les résultats qu'il a obtenus dans toutes ces analyses correspondent tous à un mélange d'octoxyprotéine, $C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$, avec de la dextrine et un peu d'eau. Il a réussi peu à peu à éliminer ces dernières, et a obtenu finalement un mélange qui, sur 1 at. du premier corps, ne contenait plus que 1/3 d'at. de dextrine et pas tout-à-fait 2 at. d'eau; la quantité de l'oxygène, en faisant abstraction de ces dernières, correspondait toujours à $C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}+8O$; de sorte qu'il envisage la formation de l'octoxyprotéine comme étant démontrée d'une manière irrécusable.

C'est à la conversion progressive de 15 $(C^{40}H^{62}N^{10}O^{12})+S$ en $15C^{40}H^{62}N^{10}O^{20}$, en vertu de l'action de l'oxygène et de l'oxydation du soufre, qu'il attribue la métamorphose du sucre en alcool et acide carbonique, en même temps que l'octoxyprotéine se transforme elle-même en ammoniaque acide acétique, acide carbonique et eau. Il s'agit donc encore, pour achever d'établir cette opinion théorique, de déterminer par des expériences la quantité d'oxygène que l'air doit fournir, et s'il est nécessaire ou non que l'air ait libre accès pendant la fermentation, qui, d'après ce que nous croyons savoir, ne s'arrête pas lorsqu'on empêche l'air d'avoir accès à une liqueur qui fermente. Car il est évident que la formation d'une combinaison de ce genre, sous l'influence de l'ébullition avec l'eau et du libre accès de l'air, n'est pas une preuve qu'il doive nécessairement se former la même combinaison par la fermentation, où des permutations toutes différentes peuvent avoir lieu. La formation de l'octoxyprotéine par

Digitized by Google

l'ébullition avec l'eau ne présente pas d'autre analogie avec l'acte de la fermentation d'un suc sucré qui ne fermente pas et ne dépose pas de ferment, que tous deux ont besoin de l'oxygène de l'air. Mais aucune expérience n'a encore prouvé que l'air doive arriver continuellement à une liqueur qui fermente, pour qu'elle continue à fermenter; tout au contraire, les essais, du reste peu rigoureux, qu'on a faits sur la fermentation en grand, semblent indiquer que, plus on empêche l'action de l'air sur un liquide en fermentation plus la fermentation chemine bien. Il est à désirer qu'on explique et qu'on éclaircisse ces contradictions entre l'expérience et la théorie, quand même elles ne seraient qu'apparentes.

L'*acide nitrique* concentré, avec lequel on a mis du ferment en contact à froid pendant une semaine, a produit pendant ce temps une certaine quantité de bulles d'air et une odeur d'acide formique. La liqueur est devenue jaune, ainsi que le ferment. Après avoir décanté l'acide et lavé le résidu avec de l'eau, on a traité ce dernier par l'ammoniaque, qui en dissout une partie notable; et en mélangeant la dissolution avec de l'acide nitrique, il s'est précipité de l'acide xanthoprotéique hydraté, $\dot{H}C^{34}H^{48}N^{8}O^{12}$, que l'on a reconnu à sa composition par l'analyse par combustion. La partie insoluble dans l'ammoniaque était jaune et ne pouvait pas être décolorée par l'alcool. Les propriétés et la composition de ce résidu s'accordaient avec celles d'un amylon coloré par un peu d'acide xanthoprotéique.

Le *chlore* qu'on a fait passer dans un mélange d'eau et de ferment y a produit du chlorite protéique insoluble. Si, lorsque l'action du chlore est terminée, on décante la liqueur et qu'on traite la masse précipitée, qui est brune, par de l'ammoniaque caustique, elle se convertit en trioxyprotéine qui se dissout, et que l'on peut obtenir en précipitant la liqueur très concentrée par l'alcool. Pour plus de sûreté elle a aussi été soumise à l'analyse.

La partie qui ne s'était pas dissoute dans l'ammoniaque a été traitée une seconde fois par le chlore, puis par l'ammoniaque, qui a laissé une gelée d'amylon dont nous avons cité l'analyse plus haut.

Lorsqu'on laisse du ferment dans une dissolution de sucre qui contient un excès de sucre, le ferment frais s'épuise au bout d'un certain temps : cependant la fermentation continue, quoique très lentement, parce que la liqueur extrait encore de la protéine, mais plus difficilement, vu la diminution qu'elle a éprouvée. La fermentation ne s'étant pas arrêtée au bout de vingt-quatre jours, M. *Mulder* a recueilli le ferment qui restait, l'a lavé, séché et analysé par la combustion. D'après le résultat du calcul, il renfermait, sur 8 at. d'amylon, 2 at. seulement de la combinaison de protéine ; de sorte que M. *Mulder* suppose qu'avec un peu plus de patience il aurait réussi à n'obtenir finalement que de l'amylon.

Digitized by Google

M. *Schlossberger* (1) a aussi fait des recherches sur la composition du ferment, et a montré également que le ferment est composé de globules remplis d'un corps analogue à la protéine et d'un tissu cellulaire semblable à celui des lichens. L'analyse du ferment sec, déduction faite des cendres, lui a fourni, C=75,84 :

	Levûre.	Lie baissière.
Carbone	50,05	49,03
Hydrogène	6,52	6,25
Nitrogène.	11,84	9,80
Oxygène	31,59	35,92

M. *Mulder* n'a analysé que la levûre ; l'accord que présentent leurs analyses est satisfaisant. M. *Mulder* a obtenu plus de carbone parce qu'il l'a calculé d'après un poids atomique plus élevé. La quantité de nitrogène que contient la lie baissière prouve que celle-ci renferme aussi moins de protéine ; ce qui peut expliquer suffisamment la différence d'activité de ces deux ferments.

M. *Schlossberger* a extrait la protéine du ferment en l'épuisant à plusieurs reprises par de la potasse caustique étendue, précipitant la protéine par l'acide chlorhydrique et lavant convenablement le précipité. Il l'a trouvée composée de :

Carbone	55,53
Hydrogène	7,50
Nitrogène.	14,01
Oxygène	22,96

Il a aussi observé que la protéine du ferment contient du soufre ; mais la méthode qu'il a suivie pour préparer la protéine l'a empêché de le déterminer quantitativement, parce qu'il était entraîné sous forme de sulfure potassique.

L'amylon, épuisé par la dissolution potassique, l'a conduit aux résultats suivants :

Carbone	45,09
Hydrogène	6,60
Oxygène	48,31

qui s'accordent bien avec ceux de M. *Mulder*. Ces expériences se confirment mutuellement, ayant été faites simultanément, bien que celles de M. *Schlossberger* aient été publiées plus tard que celles de M. *Mulder*.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 193.

Digitized by Google

M. *Schlossberger* s'est assuré que, pendant la fermentation, il ne se dégage du ferment pas trace de soufre sous forme d'hydrogène sulfuré. En revanche, il a trouvé que le ferment frais décompose l'hyperoxyde hydrique en dégageant de l'oxygène, et le sulfide hydrique liquide avec dégagement d'hydrogène sulfuré, propriété qu'il perd par l'ébullition. La modification qu'éprouve le ferment qui commence à se putréfier et à devenir fétide, s'arrête dès qu'on le met dans une dissolution de sucre de raisin, qu'il fait entrer en fermentation sans que l'acide carbonique qui se dégage soit fétide. Cependant, si la putréfaction est dans une période assez avancée, le ferment ne détermine plus la fermentation alcoolique quand on l'arrose avec du sucre, mais la putréfaction continue.

M. *Schlossberger*, qui a fait ces recherches dans le laboratoire de M. *Liebig*, dit, à l'égard de la cause qui détermine la réaction du ferment sur le sucre : « que son maître a comblé cette lacune, en attribuant la cause du dérangement d'équilibre à des principes connus, savoir : *le fameux principe de la mécanique moderne, « le transport du mouvement d'une molécule sur une autre* (1). » Mais M. *Schlossberger* a oublié de nous dire pourquoi les molécules du ferment putrescent ne transportent pas aussi leur mouvement sur les molécules du sucre. Il dit ensuite qu'au lieu de la force catalytique et de l'action de contact, qui n'ont été inventées que pour éluder les faits et faire preuve de notre ignorance, M. *Liebig* a substitué une théorie élégante, et a exposé une explication qui répand déjà des rayons de lumière sur l'acte le plus obscur de la chimie organique, et particulièrement sur la chimie physio-pathologique.

M. *Bouchardat* (2) a aussi fait quelques essais sur le ferment. Il a décrit différentes propriétés chimiques et physiques de la levûre et de la lie de brassin ordinaire et de ferment de vin, qu'il appelle ferment noir. Les globules de ce dernier sont parfaitement ronds et ont un diamètre de 1/250 à 1/228 de millimètre ; ils présentent au microscope un anneau noir très distinct, qui communique à la masse une couleur gris-noir uniforme. Ils produisent, ainsi que la lie baissière, une fermentation lente, qui dure pendant des mois, et ne semblent nullement perdre de leur force, qui reste active lors même que la liqueur contient plus de 17 p. 100 d'alcool. Le ferment qu'il a examiné s'était formé dans du vin blanc.

Il indique en termes généraux la composition des espèces de ferments de la manière suivante : 1° c'est un corps analogue à la protéine, qui contient du soufre et du phosphore ; 2° une matière nitrogénée soluble dans l'alcool (nous avons vu que M. *Mulder* a trouvé le contraire) ; 3° une

(1) Liebig's Anwendung der Chemie auf Agricultur, etc., etc., 5e édit., p. 469.

(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 26.

Digitized by Google

graisse solide ; 4° une graisse liquide phosphorée ; 5° de l'acide lactique ; 6° du phosphate calcique acide et du phosphate sodique acide.

Le corps analogue à la protéine renferme 2 p. 100 d'oxygène de plus que l'albumine et la fibrine. L'acide chlorhydrique concentré en extrait la protéine et donne une dissolution d'une belle couleur violette ; mais l'acide chlorhydrique étendu ne dissout rien, à moins que le ferment n'ait été préalablement réduit en poudre fine par la porphyrisation, alors il en dissout un peu. M. *Bouchardat* conclut de tout cela que les globules de ferment sont composés de protéine renfermée dans une enveloppe sur laquelle l'acide n'exerce pas d'action.

M. *Bouchardat* a essayé de faire fermenter du sucre en le mettant en contact avec du cerveau délayé d'un animal adulte et d'un nouveau-né. Celui du premier donnait lieu à la fermentation alcoolique ; mais celui du second ne déterminait pas de fermentation, ce qu'il explique en disant que la forme globulaire est nécessaire pour déterminer la fermentation, et que les globules du cerveau adulte conservent leur forme, tandis que ceux du nouveau-né se déchirent par l'endosmose.

Pour mettre la nécessité de la forme globulaire en évidence, ou tout au moins l'état solide, il a mélangé une dissolution de 1 p. de sucre dans 4 p. d'eau, aiguisée avec 0,001 d'acide chlorhydrique, avec du blanc d'œuf, a filtré le mélange, l'a exposé pendant quelques mois à une température de 15° à 23°, et n'a pas pu apercevoir trace de fermentation. Une petite addition d'acide tannique qui a produit un précipité abondant, a déterminé à 25°, au bout de quarante-huit heures, une fermentation assez vive. Le précipité s'était réuni en forme de globules de ferment qui avaient un diamètre de 1/400 de millimètre.

Il a en outre fait fermenter une dissolution de sucre avec une quantité pesée de ferment, et a ajouté une dissolution aqueuse filtrée d'albumine ou de gélatine végétale, qui contenait 0,001 d'acide chlorhydrique. La fermentation étant terminée, il a pesé le ferment qui restait, et a trouvé qu'il avait exactement le même poids qu'avant l'expérience, d'où il a conclu que la combinaison de protéine qu'il avait ajoutée n'avait point contribué à engendrer de nouveaux globules de ferment.

Essais sur la fermentation avec d'autres corps que le ferment. — M. *Brendecke* (1) a essayé de faire fermenter du sucre de raisin à l'aide de corps qui ne présentent pas d'analogie avec le ferment. Il a haché de la paille de seigle, l'a lavée avec une dissolution de potasse, puis avec de l'eau, l'a fait digérer ensuite dans du tartrate ammonique, et s'en est servi comme de ferment en en mélangeant avec une dissolution de sucre de raisin dans 10 p. d'eau ; le sucre de raisin provenait d'une préparation ré-

(1) Archiv. der Pharm., XL, 10.

Digitized by Google

cente, et il avait eu soin de ne pas le laisser cristalliser. Il a introduit le mélange dans des flacons qu'il a remplis aux trois quarts et qu'il a placés à une température de 25° à 26°. Au bout de quelques jours la fermentation était en pleine activité; dix jours après il a distillé la liqueur fermentée et a obtenu de l'alcool. La paille sans sel ammonique ne produisait pas de fermentation.

Il a ensuite remplacé la paille de seigle par d'autres corps poreux; mais il paraît qu'il a toujours eu soin de conserver un peu de tartrate ammonique dans la liqueur, après s'être assuré par des expériences préliminaires qu'il ne produisait pas de fermentation sans la présence de corps poreux.

Voici les corps poreux qu'il a employés : l'alun de plume (1), du papier joseph haché et lavé, du charbon de sapin pulvérisé et lavé, du noir d'os, après en avoir extrait le sous-phosphate calcique par de l'acide chlorhydrique, avoir calciné de nouveau le charbon avec du carbonate potassique et l'avoir lavé avec de l'eau, de la fécule de pommes de terre pure, des feuilles d'étain broyées, de l'or battu, des fleurs de soufre lavées. Tous ces corps ont donné naissance à la fermentation, au bout de deux à cinq jours, à une température de 25° environ, et l'on a obtenu de l'acool par la fermentation de la liqueur. Pendant la fermentation il était nécessaire d'agiter la liqueur pour soulever le corps poreux. L'or battu n'a donné qu'une trace de fermentation, mais le dégagement d'acide carbonique était très visible. Avec les feuilles d'étain la fermentation était en pleine activité au bout de quatre jours; l'étain prenait d'abord une couleur plus foncée, puis il devenait blanc, et la fermentation devenait ensuite plus vive. Le soufre devait souvent être soulevé du fond du vase; la liqueur était en pleine fermentation au quatrième jour. L'acide carbonique qui se dégageait entraînait au commencement un peu d'hydrogène sulfuré; mais au bout de peu de temps il ne s'en développait plus, et le gaz avait une odeur d'assa fœtida ou d'ognon. Lorsque la fermentation a été achevée, on a distillé la liqueur, on a ensuite rectifié le produit de la distillation, et on a obtenu, en dernier lieu, une dissolution de mercaptan dans de l'alcool.

On comprend aisément de quelle importance ces observations peuvent être pour la théorie de la fermentation, si elles obtiennent confirmation.

Recherches sur les produits gazeux de la fermentation. — M. *Furze* (2) a examiné la nature du gaz qui se dégage pendant la fermentation de la bière en grand et dans un vase fermé muni d'un tube de dégagement pour le gaz. Il a trouvé qu'une livre anglaise de drèche produit entre 11 et 12 pieds carrés anglais de gaz.

(1) On ne comprend pas très bien l'emploi de ce sel soluble dans l'eau, comme corps poreux.

(2) Phil. Mag., xxiv, 372.

Digitized by Google

Lorsque le gaz traversait un serpentin de 3/4 de pouce de diamètre, de 85 pieds de long et convenablement refroidi, il ne s'y condensait point d'alcool. Mais en faisant passer le gaz dans de l'eau, le tube plongeant de 8 pouces, et particulièrement en obligeant le gaz à traverser plusieurs écrans percés de petits trous, on a trouvé dans l'eau de l'alcool et de l'ammoniaque qui avaient été absorbés. On a recueilli dans 45 gallons d'eau, le gaz qui se dégageait par la fermentation de 350 barrels de porter, et on y a trouvé, après l'opération, 0,63 gallons d'alcool de 0,825 D, c'est-à-dire 1,4 p. 100, et 210,2 grains d'ammoniaque. Il n'a pas réussi à trouver de l'acide acétique ni de l'acide formique, qui auraient pu être combinés avec l'ammoniaque.

Lorsqu'au contraire le tube qui écoulait le gaz de la fermentation plongeait de 3 pieds dans l'eau et que la fermentation s'effectuait par conséquent sous cette pression, l'évaporation de l'alcool dans le gaz acide carbonique était tellement restreinte qu'elle ne mérite pas d'être prise en considération.

Recherches sur les vins. — M. *Hitchcock* (1) a examiné quelques vins de Palestine, et y a trouvé 1 1/2 à 4 1/2 p. 100 d'éléments solides, et 12 à 17 p. 100 d'alcool anhydre.

M. *Fauré* (2) a examiné les vins renommés du département de la Gironde, dans lesquels il a trouvé 7,7 à 10,8 p. 100 d'alcool. Les vins les plus forts ne contiennent pas au-delà de 11 p. 100 d'alcool. Ils contiennent en plus ou moins grande quantité un tannin qui noircit le fer et qui en est précipité par une dissolution de gélatine. Les vins rouges renferment une matière colorante bleue, qui est rouge par la présence d'acide tartrique libre, et une jaune qu'il n'a pas étudiée plus particulièrement; il a simplement observé qu'elle se précipite avec l'acide tannique quand on ajoute de la gélatine.

Quelques uns des meilleurs vins contiennent une matière particulière qu'il a appelée *œnanthine*. Pour l'obtenir il précipite le tannin et la matière colorante par la gélatine, évapore le vin jusqu'à consistance sirupeuse, et reprend le sirop par de l'alcool à 0,85, qui l'extrait. Après l'avoir plusieurs fois de suite précipitée par l'eau et redissoute dans l'alcool, elle se sépare à l'état butyreux, mais devient pulvérulente et d'un blanc grisâtre par la dessiccation. Le Haut-Médoc et le Château-Margaux en contiennent le plus. Elle n'a, du reste, pas été étudiée.

Le bouquet du vin, d'après M. *Fauré*, est une huile volatile dont la quantité est très minime et qu'il a obtenue en dissolution dans l'alcool en distillant 500 grammes de vin et ne recueillant que 4 grammes. Quelques

(1) Edinb. new Phil. Journ., xxxvii, 176.
(2) Journ. de Chim. méd., x, 280.

Digitized by Google

gouttes de cet alcool communiquent le bouquet du vin à une liqueur que l'on mélange avec elles. Les vins renferment en outre de l'acide tartrique, de l'acide malique, de l'acide acétique et de l'acide œnantheux.

Les sels qui constituent le résidu des vins après l'évaporation ne présentent pas toujours les mêmes proportions, ainsi que les exemples suivants le montrent. La quantité de vin employée était de 500 grammes, et les quantités des différents sels sont indiquées ici en fractions de grammes :

	Vins rouges.		Vins blancs.	
Bitartrate potassique . .	0,3332	0,9864	0,4586	0,7604
Tartrate calcique . . .	0,0362	0,1204	0,0325	—
Tartrate aluminique . .	0,1310	0,3578	0,1334	0,2042
Tartrate ferrique . . .	0,0512	0,1472	0,0321	0,0985
Chlorure sodique . . .	—	0,0715	—	0,0416
Chlorure potassique . .	—	0,0530	—	0,0394
Sulfate potassique . . .	0,0565	0,1310	0,0530	0,1234
Phosphate aluminique .	0,0024	0,0235	0,0042	0,0442

M. *Colin* (1) a montré qu'un grand nombre de vins contiennent, en outre, du phosphate calcique, qui probablement dans les analyses précédentes s'est trouvé mélangé au tartrate calcique.

Iodure éthylique. — M. *E. Kopp* (2) prépare l'iodure éthylique d'une manière très simple que voici. On dissout de l'iode dans de l'alcool de 0,85 D, on y introduit du phosphore et l'on maintient la liqueur à une température basse. Dès que la liqueur est devenue incolore, on retire le phosphore, on y dissout une nouvelle quantité d'iode, on y remet le phosphore, qu'on y laisse jusqu'à ce que la liqueur se soit décolorée, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'on ait autant d'éther que l'on désire en préparer : alors on distille la liqueur et l'on sépare au moyen de l'eau l'iodure éthylique contenu dans le produit de la distillation. Cette opération s'effectue facilement ; mais il faut avoir soin que la masse ne s'échauffe pas. M. *Kopp* a trouvé qu'on obtient presque tout l'iode employé sous forme de combinaison avec l'éthyle. Le résidu de la distillation contenait de l'acide phosphorique, du biphosphate éthylique, un peu d'acide iodhydrique et une poudre rouge que M. *Kopp* envisage comme du phosphore dans la modification rouge, parce qu'il a observé que lorsqu'on la soumet à la distillation sèche, il passe un peu d'hydrogène phosphoré avec le phosphore et qu'il reste de l'acide phosphorique, qui ne constitue cependant que les 7 p. 100, d'où il résulte toutefois qu'elle était mélangée avec 1/3 au moins d'oxyde phosphorique.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., v, 354.
(2) Journ. für pr. Chem., xxxiii, 182.

Digitized by Google

M. *Marchand* (1) a indiqué deux méthodes différentes pour préparer l'iodure éthylique.

1° On prend un flacon dans lequel on introduit 2 à 300 grains d'alcool anhydre et 50 grains d'iode qu'il n'est pas nécessaire de dissoudre préalablement; puis on plonge dans le liquide un morceau de phosphore fixé à un fil de platine dont l'autre extrémité est fixée au bouchon, qui doit fermer hermétiquement. Il faut avoir soin que le phosphore qui plonge dans le liquide ne vienne pas en contact avec l'iode, parce que la masse s'échaufferait et qu'il se produirait de l'iodure phosphorique brun. L'iode se dissout peu à peu et donne naissance à de l'éther. Quand la liqueur s'est décolorée, on retire le phosphore, on rajoute de l'iode, puis on remet le phosphore avec le bouchon. Cette méthode n'est donc qu'une simplification de celle de M. *Kopp*. En agitant de temps en temps le liquide, on facilite la dissolution de l'iode et on accélère l'opération.

2° Pour se procurer cet éther plus rapidement et en plus grande quantité, on remplit un flacon aux 5/6 avec de l'alcool dans lequel on a dissous préalablement 2 p. 100 d'iode; l'on y introduit 20 p. de phosphore sur 100 d'alcool, et l'on bouche. Dès que la liqueur est décolorée, on en retire la quantité d'alcool nécessaire pour dissoudre 2 p. d'iode, et quand cela est fait, on la rajoute dans le flacon et on le bouche. On répète cette opération plusieurs fois, et au bout de trois jours on peut avoir employé 66 p. d'iode sur 100 p. d'alcool. La liqueur devient finalement oléagineuse et dissout le phosphore au point qu'elle fume à l'air; mais on peut prévenir cet inconvénient en ajoutant avant la distillation une dissolution alcoolique d'iode, tant que celle-ci se décolore. Le phosphore qui reste, ainsi que l'avait observé M. *Kopp*, est recouvert de phosphore rouge; ce dernier toutefois ne se forme pas avant que la liqueur ait acquis une certaine concentration. Si l'on distille les 4/5 de la liqueur, tout l'iodure éthylique passe à la distillation; le résidu est très acide, et contient, outre les acides qui ont été mentionnés plus haut, un acide organique renfermant de l'iode et qui ne tarde pas à se détruire, même quand il est combiné avec des bases.

Lorsque, pour séparer le phosphore avant la distillation, on emploie un excès d'iode, l'éther qu'on précipite par l'eau du produit de la distillation contient de l'iode libre, qu'on peut facilement enlever en agitant le liquide avec du mercure.

Les propriétés de l'iodure éthylique que M. *Marchand* a décrites, coïncident presque complétement avec les données de M. *Gay-Lussac*. Pes. sp., 1,92 à 16°; point d'ébullition, 64°,5, sous un pression de 75c.m., 6; densité de la vapeur, 5,417. Les résultats analytiques de M. *Marchand*

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 186.

Digitized by Google

s'accordent avec la formule $C^4H^{10}I$, qui est la formule ordinaire de l'iodure éthylique.

M. *Marchand* n'a point observé, comme M. *Kopp*, que l'on retrouve presque tout l'iode employé dans l'éther. Il n'en a trouvé que la moitié. Il a trouvé, en outre, que, sur 5 équivalents d'iode, il disparaît 1 équivalent de phosphore, ce qui prouve que ce dernier se convertit complétement en acide phosphorique. Or, comme la formule de l'alcool est $C^4H^{12}O^2$ et qu'il se réduit à l'état de C^4H^{10}, l'on voit clairement que l'observation de M. *Marchand* est exacte, car la moitié de l'iode se combine avec l'éthyle et l'autre moitié avec les 2 at. d'hydrogène ; il se forme donc simultanément $2\dddot{P}$, $5C^4H^{10}I$ et $5HI$.

Bromure éthylique. — M. *Marchand* a déterminé à cette occasion la densité de la vapeur du bromure éthylique. L'expérience a donné 3,754 ; d'après le calcul elle est 3,698.

Bisulfate éthylique. — M. *L. Svanberg* (1) a trouvé que, lorsqu'on mélange par petites portions 2 p. d'acide sulfurique concentré et à une température inférieure à 0°, avec 1 p. d'alcool de 0,83, D, en ayant bien soin que la température se maintienne à 0°, et qu'on laisse le mélange à cette température pendant 10 à 12 heures ; qu'on ajoute ensuite de l'eau à 0°, qu'on sature l'acide par du carbonate calcique, qu'on filtre et qu'on évapore dans le vide, on obtient du sulfovinate calcique qui diffère par plusieurs de ses propriétés du sulfovinate calcique ordinaire, dont il possède, du reste, la composition, et auquel il donne lieu lorsqu'on le chauffe quand il est à l'état de dissolution. Quand on décompose ce sel par un carbonate alcalin à une température voisine de 0°, on obtient le sel alcalin.

Le *sel potassique* cristallise en tables qui contiennent 1 at. d'eau de cristallisation, et produit des végétations sur les bords de la dissolution pendant l'évaporation ; il est très peu soluble dans l'alcool. Le *sel sodique* cristallise en prismes qui atteignent quelquefois la longueur d'un pouce ; mais il est doué d'une si grande solubilité que toute la dissolution se convertit le plus souvent en une masse serrée de prismes. Il a une si grande tendance à passer à l'état du sel ordinaire, qu'il vaut mieux le préparer dans une liqueur alcoolique et l'y laisser cristalliser. Il contient 3 at. d'eau de cristallisation. Les *sels plombique* et *barytique* s'obtiennent directement en saturant l'acide par le carbonate de ces bases. Le sel barytique cristallise en tables quadrangulaires dont les angles sont tronqués et qui contiennent 2 at. d'eau de cristallisation. Le sel plombique ne cristallise que lorsque la dissolution est sirupeuse et renferme aussi 2 at. d'eau de cristallisation. Tous ces sels à l'état sec sont plus stables que les sulfovi-

(1) Œfversigt af K. Vet. Akad. Förhandlingar, I, 122 et 153.

Digitized by Google

nates ordinaires, et jouissent d'une plus grande solubilité ; mais à l'état de dissolution ils se transforment en sulfovinates ordinaires sous l'influence d'une douce chaleur. M. *Svanberg* croyait en commençant qu'ils étaient des sulfalcoolates ; mais il a trouvé plus tard qu'ils sont simplement une nouvelle modification isomérique des sels doubles du sulfate éthylique.

SULFOXYFORMYLATE ÉTHYLIQUE. — Nous avons déjà mentionné, p. 253, à l'occasion de l'acide sulfoxyformylique, le bisulfoxyformylate éthylique découvert par M. *Melsens*, ainsi que le sel double avec l'oxyde argentique.

NITRITE ÉTHYLIQUE. — M. *Scholvin* (1) a montré que lorsqu'on prépare le nitrite éthylique d'après la méthode de M. *Liebig* (Rapport 1840, 268), en faisant passer un courant de gaz acide nitreux dans de l'alcool qu'on refroidit, et en employant, au lieu d'amidon, du sucre de canne pour produire le gaz nitreux, on obtient le plus souvent un éther qui renferme de l'acide cyanhydrique ; cela vient de ce que les projections dues à la formation de l'acide nitreux accompagnent le gaz, ou de ce que l'alcool est attiré dans l'acide nitrique. Si, au lieu du sucre de canne, on emploie de l'amidon, du sucre de raisin ou du sucre de lait, cela n'arrive pas.

BIBORATE ÉTHYLIQUE. — M. *Ebelmen* (2) a découvert une combinaison d'oxyde éthylique et d'acide borique. Pour la préparer, on mélange dans une cornue, munie d'un thermomètre, de l'acide borique anhydre réduit en poudre fine, avec un poids égal d'alcool ; opération qui produit un grand développement de chaleur. On distille ensuite l'alcool jusqu'à ce que le thermomètre dans la cornue indique 110° : alors on refroidit la masse et on la traite par de l'éther anhydre, qui dissout l'éther borique et laisse pour résidu de l'acide borique hydraté. On sépare l'éther de la dissolution par la distillation, et quand la masse a atteint la température de 200°, on arrête l'opération. La cornue contient alors de l'éther borique fondu, qui est visqueux et qui fume dans l'air humide. Après le refroidissement il est solide, limpide et incolore comme du verre, mais moins dur, car il reçoit des empreintes. Entre 40° et 50° il se laisse tirer en fils.

Il a une odeur éthérée faible et une saveur brûlante. Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche il se décompose à 300°, produit du gaz élayle pur, et laisse $\dot{H}+2\dot{\dot{B}}o$. Le gaz élayle brûle avec une flamme verte, en vertu d'une petite quantité d'éther borique qui s'y évapore, et dont on peut le débarrasser en le recueillant sur l'eau. Lorsqu'on expose à l'air des morceaux transparents de l'éther vitreux, ils deviennent opaques à la surface ; mais il faut beaucoup de temps pour que cette modification pé-

(1) Archiv. der Pharm. XXXIX, 36.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 120.

Digitized by Google

nètre jusque dans l'intérieur. L'eau le décompose, avec production de chaleur, en acide borique hydraté et alcool. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther ; quand on distille ces dissolutions, une petite quantité d'éther borique passe à la distillation, et le produit brûle avec une flamme verte. Il ne faut, par conséquent, jamais, dans des analyses de matières qui contiennent de l'acide borique, évaporer une dissolution dans de l'alcool fort, mais ajouter toujours préalablement beaucoup d'eau, parce que l'alcool entraîne, sans cela, pendant l'évaporation, une quantité assez notable d'acide borique sous la forme d'éther. L'eau coagule les dissolutions alcoolique et éthérée. D'après l'analyse qu'il a faite de cet éther, il est composé de 1 at. d'oxyde éthylique et de 2 at. d'acide borique, $\dot{\text{Æ}}\,\dddot{\text{B}}\text{o}^2$, ou bien $C^4H^{10}O + 2\,\dddot{\text{B}}\text{o}$.

M. *Ebelmen* a conclu de cette composition que l'acide borique renferme 6 at. d'oxygène, ce qui n'est pas exact ; car nous avons appris par une méthode plus décisive, savoir, par les proportions dans lesquelles l'acide borique se combine avec le bitartrate potassique, que l'atome de cet acide est $\dddot{\text{B}}\text{o}$.

Cet éther est, par conséquent, de la même nature que l'acide sulfovinique et l'acide phosphovinique, et en diffère seulement en ce que l'atome d'acide borique libre est anhydre. Il est probable qu'on réussira plus tard à préparer la combinaison avec l'eau et les sels doubles du borate éthylique avec d'autres bases, lorsque les expériences seront faites d'une manière convenable.

Silicate éthylique. — M. *Ebelmen* (1) a également réussi à produire une combinaison entre l'acide silicique et l'oxyde éthylique. Lorsqu'on mélange dans une cornue du surchloride silicique liquide avec de l'alcool anhydre, il y a un fort dégagement d'acide chlorhydrique, suivi d'un abaissement de température. Le dégagement d'acide chlorhydrique s'arrête lorsque l'on a ajouté un volume d'alcool un peu supérieur à celui du surchloride silicique, et l'on s'en aperçoit à l'élévation de la température. Si à cette époque on soumet le mélange à la distillation, il entre en ébullition entre 160° et 170°. La majeure partie du liquide distille à cette température, et doit être recueillie séparément dès qu'on aperçoit que la température s'élève. On continue alors la distillation, le point d'ébullition monte jusqu'à 300° et au-dessus, et il ne reste finalement qu'un peu d'acide silicique. Les deux produits de la distillation sont des éthers différents.

Lorsqu'on soumet le premier à une nouvelle distillation, il atteint entre 162° et 163° un point d'ébullition constant ; tout ce qui passe à cette température est un éther incolore, dont l'odeur est pénétrante et la saveur poivrée.

(1) Comptes-rendus, 2e sér., 1844, p. 398.

Digitized by Google

La pesanteur spécifique est 0,932. Il est parfaitement neutre à l'égard du papier de tournesol et insoluble dans l'eau ; cette dernière ne le décompose que très lentement et en sépare l'acide silicique. Il se laisse mélanger en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. On n'a pas indiqué la réaction de l'eau sur ces dissolutions. L'hydrate potassique produit dans la dissolution alcoolique du silicate potassique. Lorsqu'on verse quelques gouttes de cet éther dans une cuiller de platine en incandescence, il s'allume, brûle avec une flamme blanche et dépose de l'acide silicique dans le plus haut degré de division. Il est composé de $\dot{Æ}^3 \dddot{Si}$ ou $3C^4H^{10}O + \dddot{Si}$.

La seconde moitié du produit de la distillation, qui passe lorsque le point d'ébullition est supérieur à 170°, est un mélange de l'éther précédent avec un éther moins volatil. Si l'on recueille séparément ce qui passe lorsque le point d'ébullition est supérieur à 300°, on obtient cet autre éther, qui est différent du précédent : il a peu d'odeur, une saveur amère et une pesanteur spécifique de 1,035. Il se comporte du reste comme le précédent à l'égard de l'eau, de l'alcool, de l'éther et de la potasse. Il est composé de $\dot{Æ}^3 \dddot{Si}^2$ ou $3C^4H^{10}O + 2\dddot{Si}$.

M. *Ebelmen* conclut de la composition de ces éthers, que l'acide silicique doit être $\dot{S}$ ou $\ddot{S}$. On aurait pu avoir quelques doutes à cet égard si l'on n'avait réussi à produire qu'une seule combinaison ; mais, comme l'on en a obtenu deux, et que l'une des deux doit être basique (car les degrés de combinaisons de l'acide silicique avec les bases ne laissent pas le plus léger doute que la combinaison ne peut pas en être exprimée par $\dot{S}$), il est clair qu'il existe un silicate éthylique basique. Or, s'il en existe un, il peut aussi en exister deux, et la combinaison neutre n'être pas découverte ; mais il est probable qu'on réussira plus tard à la préparer, et que la combinaison $\dot{Æ} \dddot{Si}^2$ et ses sels doubles peuvent aussi exister. Ces combinaisons ne prouvent, par conséquent, absolument rien à l'égard de la composition de l'acide silicique. Si, en outre, on fait attention à la réaction qui lui donne naissance, on voit que 1 at. de $Si\,Cl^3$ et 3 at. de $C^4H^{12}O^2$ ne peuvent produire que 1 at. de $\dot{Æ}^3 \dddot{Si}$ et 3 équivalents d'acide chlorhydrique ; car, faute d'oxygène, il ne peut pas se former plus d'acide silicique qu'il n'en correspond à l'atome d'oxygène que cède l'alcool, l'autre restant dans la combinaison sous forme d'oxyde éthylique, et plus d'acide chlorhydrique qu'il n'en correspond à l'équivalent d'hydrogène que l'oxyde éthylique renferme de moins que l'alcool. Il reste encore à examiner si la combinaison éthylique basique que l'on traiterait par un certain excès de surchloride silicique, ne produirait pas du chlorure éthylique et une combinaison d'oxyde éthylique plus riche en acide silicique, réaction qui, probablement, a été la cause de la formation de la combi-

Digitized by Google

naison plus riche en acide silicique que M. *Ebelmen* a obtenue, ou bien, si un mélange fait avec précaution de 1 poids atomique de surchloride et de 1 poids atomique d'alcool anhydre, auquel on aurait ajouté préalablement 2 at. d'eau, ne produirait pas réellement $\dot{\dot{\dot{\dot{\text{Æ}}}}}\,\dot{\dot{\dot{\dot{\text{Si}}}}}$; car il est évident que ce corps ne peut pas se former sans qu'il y ait une quantité suffisante d'oxygène pour l'acide silicique, et une quantité suffisante d'un autre corps qui puisse se combiner avec les 2 équivalents de chlore avec lesquels l'équivalent d'hydrogène de l'alcool ne peut pas se combiner.

Acétate éthylique et chlore. — M. *Leblanc* (1) a fait passer un courant de chlore dans de l'acétate éthylique et a fractionné les produits, qui, d'après ses observations, présentent des degrés de substitution différents. Dans le premier produit il y avait, sur 16 at. d'hydrogène, 4 at. qui étaient remplacés par du chlore, dans le second 8, et dans le troisième 10 ; mais, comme le fractionnement reposait sur le hasard et que les produits continuaient à rester liquides, aucune circonstance ne s'opposé à faire croire que ces produits devaient être des mélanges, à l'exception du dernier produit, qui était l'éther acétique perchloruré de M. *Malaguti*, ou le bi-acichloride acétylique, dont la décomposition ultérieure, sous l'influence du chlore, de la chaleur et des rayons solaires, était le but proprement dit de ses recherches. En l'exposant à la fois aux rayons solaires de l'été et à l'action du chlore sec, il fallait six jours pour y faire disparaître complétement l'hydrogène. Pendant cette opération, où le liquide était dans une cornue placée dans un bain de chlorure calcique qu'on maintenait, ou en ébullition ou très près du point d'ébullition, il sublimait du surchloride carbonique en grande abondance ; malgré cela on a continué à faire agir le chlore, jusqu'à ce qu'une petite quantité prise pour essai et brûlée avec de l'oxyde cuivrique ne produisît pas d'eau ou seulement une trace insignifiante, époque à laquelle on a arrêté l'opération, parce que, si on la prolonge, toute la masse se convertit en surchlorure carbonique.

On fait passer un courant d'acide carbonique au travers de la nouvelle combinaison, tant qu'il entraîne du chlore ou de l'acide chlorydrique ; ensuite, on ajoute de l'eau qui sépare un liquide huileux ; c'est la nouvelle combinaison, qu'il faut laver rapidement pour enlever les dernières traces d'acide chlorhydrique et un peu d'acide oxalique qui s'est formé. On le sèche à 100° pour enlever une petite quantité d'eau qui la rend trouble ; puis, quand elle est devenue transparente, on la place dans le vide sur de l'acide sulfurique, et avec quelques morceaux d'hydrate potassique.

Cette combinaison contient encore du sesquichlorure carbonique, que l'on en chasse, en le chauffant dans une cornue jusqu'à ce que le point d'é-

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 200.

Digitized by Google

bullition ait atteint 200°, température à laquelle le sesquichlorure a passé à la distillation. La nouvelle combinaison, comme nous le verrons plus bas, est une combinaison de 1 at. d'acide oxalique, avec 2 at. de sesquichlorure carbonique, *bi-acichlorure oxalique.*

Elle constitue un liquide incolore et oléagineux qui ne se solidifie pas au-dessous du point de congélation de l'eau ; elle a une odeur pénétrante, analogue à celle du chloral, et une saveur brûlante. Sa pesanteur spécifique est 1,79 à 25°. Elle bout à 245° ; mais on ne peut pas facilement la distiller sans qu'elle éprouve une décomposition partielle. Elle est insoluble dans l'eau, et en est peu à peu décomposée ; l'humidité de l'air suffit pour la décomposer ; elle se convertit en acide chloroxalique et acide chlorhydrique.

Si on l'expose pendant quelques semaines dans une capsule ouverte, sous une cloche de verre, qui permet à l'air de se renouveler, et qu'on y place en même temps un peu d'hydrate calcique pour absorber l'acide chlorhydrique qui se dégage, il s'y forme d'abord des cristaux isolés d'acide chloroxalique, et, plus tard, tout le liquide ne forme plus qu'une masse de cristaux. On peut l'envisager comme une combinaison de 1 at. d'acide chloroxalique avec 1 at. de sesquichlorure carbonique, qui, aux dépens de l'eau, ainsi que nous l'avons vu p. 54, échange la moitié de son chlore contre de l'oxygène, et se convertit par conséquent en acide chloroxalique en dégageant de l'acide chlorhydrique.

D'après l'analyse elle est composée de, C=76,43 :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	13,48	6	13,4
Chlore	77,57	12	77,7
Oxygène	8,92	3	8,9

$= \dot{\ddot{C}} + 2\dot{C}\,\dot{C}l^3$.

On peut l'obtenir beaucoup plus facilement en traitant le chloroxalate éthylique par du chlore, ce qui se comprend aisément d'après sa composition.

Je dois toutefois ajouter que M. *Leblanc*, qui a fait ces expériences sous la direction de M. *Dumas*, et à ce qu'il paraît, il y a plusieurs années, n'envisage point la composition de ce corps sous ce point de vue ; il le considère comme de l'acétate éthylique, dans lequel le chlore a remplacé l'hydrogène aussi bien dans l'acide que dans l'oxyde éthylique $= C^4Cl^{10}O + C^4Cl^6O^3$; il termine enfin par la question naïve, s'il ne vaudrait pas mieux le considérer comme une combinaison du premier ordre, c'est-à-dire comme étant simplement $C^8Cl^{16}O^4$.

Dans une des préparations du bi-acichlorure oxalique, il a obtenu un

Digitized by Google

corps cristallisé qui s'est déposé avant que la substitution du chlore fût complète, et qu'il a séparé soigneusement au moyen de l'éther, dans lequel il est plus soluble que le reste, et d'où il s'est de nouveau déposé à l'état cristallin. Les cristaux étaient insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid de 0,84 D, très solubles dans l'éther, fusibles au-dessous de 100° et pas volatils. L'analyse qu'il en a faite s'accordait avec la formule $C^8H^2Cl^{14}O^4$. Ils ne se sont pas reproduits dans d'autres préparations, et paraissent avoir été une combinaison de 1 at. de bi-acichloride acétique avec plusieurs atomes de bi-acichlorure oxalique.

Chloroxalate éthylique. — M. *Leblanc* a aussi préparé le chloroxalate éthylique (1). Dans ce but, il a dissous l'acide cristallisé dans de l'alcool, a ajouté un peu d'acide sulfurique concentré, a distillé le mélange et précipité le produit de la distillation par l'eau. 20 grammes d'acide ont fourni 14 à 15 grammes d'éther séché sur du chlorure calcique. Il est liquide et bout à 164°; la densité de sa vapeur est 6,23 d'après l'expérience, et 6,613 d'après le calcul. Les résultats de l'analyse s'accordent exactement avec $\dot{E}\,\dot{\ddot{C}} + CCl^3$.

Lorsqu'on expose cet éther à la fois, à la température de 110°, à la lumière solaire et à un courant de chlore, et vers la fin de l'opération à 100°, mais pas aux rayons directs du soleil, il produit une combinaison liquide, dont la densité est 1,692, qui est insoluble dans l'eau, et qui possède la même composition que les cristaux mentionnés plus haut, savoir, $C^8H^2Cl^{14}O^4$. Cette dernière se convertit rapidement en bi-acichlorure oxalique, quand on la soumet à l'action simultanée du chlore et du soleil.

Succinate éthylique. — M. *Fehling* (2) a étudié le succinate éthylique. Pour le préparer, il mélange de l'acide succinique avec de l'alcool à 95 p. 100, porte à l'ébullition et fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans le mélange, jusqu'à ce qu'une petite quantité prise pour essai indique qu'il y a une quantité suffisante d'éther de formée; il précipite alors l'éther par l'eau. M. *Fehling* recommande de ne pas soumettre l'éther à une nouvelle distillation sur de l'oxyde plombique; nous en verrons plus bas la raison. Il le chauffe au bain-marie pour chasser le chlorure éthylique, l'agite ensuite en premier lieu avec une dissolution faible de carbonate sodique, puis six à huit fois de suite avec de l'eau pure, le fait sécher sur du chlorure calcique et le soumet enfin à une nouvelle distillation. Les résultats de l'analyse s'accordent parfaitement bien avec la formule $C^4H^{10}O + C^4H^4O^3$. Pour la densité de la vapeur, il a trouvé 6,30; M. *D'Arcet* avait trouvé 6,22,

(1) Il ne faut pas confondre ce composé avec l'éther chloroxalique de M. *Malaguti* (Rapport 1841, p. 188), qui est un corps solide dont la composition est toute différente.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 186.

Digitized by Google

et le calcul conduit à 6,013, dans la supposition que les volumes simples se soient condensés en 2 volumes.

Le succinate éthylique dissout 6 à 10 p. 100 de son poids d'oxyde plombique, et forme une dissolution claire dont on n'a pas réussi à séparer la combinaison plombique. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution dans une cornue, il se précipite un sel plombique, et il passe une liqueur qui contient de l'alcool, de l'eau et un peu d'éther qui s'y était évaporé. Cette liqueur est soluble dans l'eau. On a fait un grand nombre d'analyses de la liqueur qui passait au commencement de la distillation, dont il résulte qu'elle doit être un mélange d'alcool et d'eau avec l'éther.

Après que la liqueur plus riche en alcool avait cessé de passer, on en a obtenu une autre plus riche en éther, pendant que le point d'ébullition s'élevait graduellement. Ce qui a passé pendant que le point d'ébullition était à peu près stationnaire, un peu au-dessus de 200°, a été recueilli séparément et analysé. La composition centésimale du produit correspondait à une combinaison de 4 at. de succinate éthylique avec 5 at. d'eau. Ce produit ayant été mis en contact avec du chlorure calcique, puis soumis à une nouvelle analyse, possédait ensuite la composition du succinate éthylique, ce qui prouve qu'il était réellement auparavant un mélange de cet éther avec de l'eau.

Il résulte de tout ceci que l'oxyde plombique en donnant naissance au précipité salin, sous l'influence de l'ébullition, décompose l'éther succinique, et en dégage de l'alcool et de l'eau. L'on n'a fait aucune recherche sur la composition de ce sel plombique.

Lorsqu'on traite de l'éther succinique parfaitement sec par du potassium, il dégage de l'hydrogène. La réaction peut être accélérée en chauffant légèrement, pas au-delà de 30° à 40° et avec précaution ; quand on chauffe trop fortement, la réaction devient tumultueuse, et toute la masse est lancée hors du vase. Lorsque la réaction est terminée et que la masse est refroidie, elle est brune et visqueuse. Si l'on mélange ce nouveau produit avec un peu d'eau et qu'on porte rapidement à l'ébullition, une huile jaune claire vient surnager à la surface, et la liqueur en dessous est jaune ; si après quelques instants on arrête l'ébullition et qu'on laisse refroidir, l'on obtient une masse molle analogue à une bouillie. Des lavages à l'eau froide entraînent du succinate potassique avec excès de potasse et coloré en jaune, et il reste une masse jaune pâle qui, par des cristallisations réitérées dans l'alcool, produit une masse volumineuse, composée de petits cristaux satinés et presque incolores. On en obtient au plus 10 p. 100 du poids de l'éther employé. Elle fond à 133°, sublime à 200°, et constitue un éther particulier composé d'oxyde éthylique, et de l'acide qui forme la copule dans l'acide sulfo-succinique. D'après l'analyse, elle est composée de, C = 75,83 :

Digitized by Google

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone	56,45	56,57	12	56,72
Hydrogène	6,18	6,50	16	6,17
Oxygène.	37,37	36,93	6	37,11

$= C^4H^{10}O + C^8H^6O^5$. Lorsqu'on traite cet éther à chaud par une dissolution de potasse caustique, il se décompose, dégage un peu d'alcool avec les vapeurs d'eau, et il reste une dissolution jaune qui contient de l'acide succinique régénéré, de sorte que 1 at. du nouvel acide et 1 at. d'eau donnent lieu à 2 at. d'acide succinique, réaction dont la chimie organique fournit un grand nombre d'exemples.

D'après ce qui a été dit à la page 267, où nous avons mentionné les opinions de M. *Fehling* sur la constitution de l'acide succinique, on voit clairement qu'il ne croyait pas avoir affaire à un nouvel acide, et qu'il considérait cet éther comme une preuve de plus en faveur de sa manière de voir. Or, loin de confirmer sa théorie, il est une preuve décisive contre cette théorie; car, selon cette dernière, l'acide succinique est un acide 3-basique, ou tout au moins 2-basique, et cet éther est la preuve la plus évidente que l'acide $C^8H^6O^5$ est unibasique, puisqu'il se forme en présence d'un excès de potasse, qui aurait dû tout au moins enlever la moitié de l'acide, d'où il serait résulté la combinaison $2C^4H^{10}O + C^8H^6O^3$.

Je suis convaincu que M. *Fehling* reconnaîtra lui-même l'exactitude de ce raisonnement, et qu'il donnera un nom convenable à l'acide qu'il a découvert et qui se trouve dans l'acide sulfosuccinique et dans cet éther.

Spirylate éthylique. — M. *Cahours* (1) a préparé et analysé le spirylate éthylique. Il l'a obtenu en distillant ensemble 1 1/2 p. d'acide spirylique cristallisé ($=\dot{H}+C^{14}H^{10}O^5$), 2 p. d'alcool anhydre et 1 p. d'acide sulfurique concentré. Les premières portions du produit de la distillation n'étaient presque que de l'alcool, ensuite il a passé de l'éther dissous dans de l'alcool, et, vers la fin, de l'éther qui ne contenait que très peu d'alcool. Il faut interrompre la distillation dès qu'on aperçoit un dégagement d'acide sulfureux.

Pour le purifier, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, à laquelle on ajoute un peu d'ammoniaque pour enlever l'acide qu'il pourrait contenir; puis on le lave avec de l'eau pure, on le sèche sur du chlorure calcique et on le distille deux fois de suite.

Cet éther est incolore et oléagineux; l'odeur en est agréable et ressemble à celle du spirylate méthylique, quoique plus faible. Il est plus pesant que l'eau. Il entre en ébullition vers 225°. L'analyse élémentaire a fourni :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 360.

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	64,89	18	65,06
Hydrogène . . .	6,08	20	6,03
Oxygène	29,03	6	28,91

$=C^4H^{10}O+C^{14}H^{10}O^5$, ou bien $\dot{E}\,\dddot{S}p$.

Cet éther partage, avec la combinaison méthylique correspondante, la singulière propriété de se comporter, sous l'influence des alcalis et des alcalis terreux, comme un acide spirylique copulé avec de l'oxyde éthylique. La base se combine avec l'acide, et forme un sel dans lequel l'oxyde éthylique reste combiné. Ces sels possèdent des propriétés différentes de celles des spirylates purs, ainsi que cela arrive à tous les sels des acides copulés. Lorsqu'on décompose ces sels par un acide, le spirylate éthylique se précipite sans altération ; mais si on les fait bouillir, surtout quand ils contiennent un excès de base, l'oxyde éthylique se convertit en alcool, se volatilise sous cette forme, et il reste du spirylate alcalin.

Ces sels n'ont pas été étudiés d'une manière plus approfondie ; on s'est borné à reconnaître qu'ils se comportent comme les sels correspondants de spirylate méthylique, sur lesquels nous entrerons dans plus de détails plus loin. L'ammoniaque produit toutefois une réaction différente de celle des alcalis fixes ; elle ne donne pas lieu à un sel ammonique, mais à la même réaction qu'elle produit sur plusieurs autres éthers. L'éther spirylique ne s'y dissout pas tout de suite, mais seulement au bout d'un certain temps, et se convertit en une amide de $NH^2+C^{14}H^{10}O^4$, dont j'aurai l'occasion de reparler quand je rendrai compte de la combinaison méthylique.

Le chlore et le brome exercent une action très vive sur cet éther et donnent naissance à des combinaisons qui n'ont pas encore été étudiées et dans lesquelles l'hydrogène est remplacé par le corps halogène.

L'acide nitrique produit, par sa réaction sur cet éther, l'éther suivant :

Nitro-anilate éthylique. — Lorsqu'on dissout du spirylate éthylique dans de l'acide nitrique fumant, il y a une production de chaleur assez forte et l'on obtient une dissolution rouge foncé. La meilleure manière de préparer ce corps est de verser l'acide nitrique goutte à goutte dans l'éther, et par un refroidissement extérieur d'empêcher que la masse ne s'échauffe, parce qu'il se forme sans cela de l'acide nitropicrique. L'eau précipite de la dissolution un corps oléagineux qui, après quelques jours, se prend en masse jaunâtre, mais qui se solidifie immédiatement si l'on neutralise l'acide libre par quelques gouttes d'ammoniaque, et si on le fait bouillir ensuite une couple de fois avec de l'eau. Quand on le dissout dans de l'alcool

Digitized by Google

bouillant, il cristallise, par le refroidissement, en aiguilles soyeuses jaunes.

D'après l'analyse, il est composé de $C^4H^{10}O + C^{14}H^8O^4\dddot{N}$, c'est-à-dire de 1 at. d'oxyde éthylique et de 1 at. d'acide nitro-anilique. Cet éther, ainsi que le spirylate éthylique, possède la propriété de se combiner avec des bases puissantes et de former des sels dans lesquels l'oxyde éthylique persiste, mais peut en être chassé par une ébullition prolongée.

Avec l'ammoniaque, il produit une amide dont je parlerai quand j'en serai aux combinaisons méthyliques.

LACTATE ÉTHYLIQUE. — M. *Lepage* (1) a produit une combinaison qu'il croit être du lactate éthylique. Il a soumis à la distillation 2 p. de lactate de chaux sec et bien pulvérisé avec 2 1/2 p. d'alcool rectifié et 1 1/2 p. d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce que la masse dans la cornue devînt brune. Il a ensuite mélangé et agité le produit de la distillation pendant quatre heures avec du chlorure calcique pulvérisé, a décanté le liquide et l'a soumis à une nouvelle distillation. Le produit de cette distillation était une liqueur spiritueuse qui avait l'odeur du rhum, une pesanteur spécifique de 0,866, qui entrait en ébullition à 77° et qui se laissait mélanger avec l'eau en toutes proportions. Quand on le faisait bouillir avec de l'eau et de l'hydrate calcique, pour chasser l'alcool, on obtenait après la filtration une dissolution de lactate calcique. Il est évident que le liquide contenait de l'acide lactique, mais il reste à savoir sous quelle forme; peut-être à l'état de bilactate éthylique dissous dans un grand excès d'alcool concentré. Cette expérience requiert de nouvelles recherches.

BUTYRATE ÉTHYLIQUE. — M. *Wœhler* (2) a indiqué une nouvelle méthode plus simple pour préparer le butyrate éthylique. On saponifie du beurre avec une dissolution de potasse concentrée. On dissout la combinaison à l'aide de la chaleur dans la plus petite quantité possible d'alcool concentré, on ajoute à la dissolution un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, de manière à lui donner une réaction acide bien prononcée, puis on distille le tout tant que le produit de la dissolution a une odeur de fruits mûrs. On obtient l'éther à l'état de pureté en le faisant digérer sur du chlorure calcique et en le rectifiant ensuite une couple de fois. M. *Borntræger* l'a analysé et l'a trouvé composé d'acide butyrique et d'oxyde éthylique, sans mélange d'éther caproïque ou caprique.

Le mélange d'alcool et d'éther qu'on obtient à la première distillation est employé dans la fabrication du rhum pour donner l'arome au rhum.

SULFOCARBONATE ÉTHYLIQUE. — L'on sait que le sulfide carbonique se combine avec l'oxyde éthylique et produit du bisulfocarbonate éthylique, qui se combine avec les bases comme l'acide sulfovinique. Cette combi-

(1) Journ. de Chim. méd., x, 8.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 359.

Digitized by Google

naison a été découverte par M. *Zeise*, qui l'a appelée acide xanthogénique.

Le sel potassique est composé de $\dot{K}\ddot{C}+\dot{Æ}\ddot{C}$ et l'acide libre de $\dot{H}\ddot{C}+\dot{Æ}\ddot{C}$. Jusqu'à présent, l'on ne connaissait pas le sulfocarbonate éthylique neutre; mais M. *Zeise* a réussi à le préparer, et a eu la bonté de me communiquer ses expériences. Il s'est exprimé dans les termes suivants : « Lorsqu'on traite du xanthogénate potassique par du xanthogénate cuivrique, on obtient, comme on le savait auparavant, du xanthogénate cuivreux, et la réduction de l'oxyde cuivrique en oxyde cuivreux donne lieu à un corps oléagineux qui se sépare. Il est clair qu'il est engendré par l'oxygène qui se sépare de l'oxyde cuivrique, ce qui rendait assez probable qu'on devait pouvoir obtenir ce corps plus facilement et en plus grande quantité au moyen de la réaction de l'iode sur le xanthogénate potassique. C'est effectivement ce qui a eu lieu. L'huile qui se sépare est du *sulfocarbonate éthylique*, $C^4H^{10}O+CS^2$, auquel je propose de donner le nom empirique de *xanthélène*. L'oxygène qui se sépare du potassium décompose le second atome de sulfide carbonique et met du soufre en liberté.

» Voici comment le sulfocarbonate éthylique a été préparé. On a délayé dans de l'alcool du xanthogénate potassique pulvérisé, de manière à en faire une bouillie, et l'on a ajouté de l'iode, tant que le mélange ne se colorait pas, mais en ayant soin de ne pas en ajouter un excès. Il se précipite de l'iodure potassique et du soufre. Dans cette réaction, il se sépare, en outre, 1 at. de carbone d'un des atomes du sulfide carbonique, et 1 atome d'oxygène de l'oxyde éthylique. Je n'ai pas encore pu réussir à déterminer le genre de combinaison qu'ils forment. On sépare le précipité par le filtre, et l'on distille la liqueur. Pendant la distillation, il se dépose encore de l'iodure potassique et du soufre, dont on sépare la liqueur par la décantation; puis on distille de nouveau à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un liquide jaune pâle, doué d'une odeur particulière. On le mélange avec de l'eau, avec laquelle on l'agite à plusieurs reprises, pour enlever l'alcool, tandis que le sulfocarbonate éthylique se sépare sous forme d'une huile, qu'on sèche sur du chlorure calcique et qu'on distille ensuite. Il ne reste, après cette opération, qu'un résidu insignifiant. Cette combinaison a une odeur particulière pénétrante et désagréable et une saveur brûlante. La pesanteur spécifique en est 1,0703 à 18°; elle ne se solidifie pas à — 20°, et bout entre 210° et 215°. Le potassium et le sodium ne l'attaquent pas à froid, et très faiblement sous l'influence de la chaleur. Elle est insoluble dans l'eau, mais se dissout très bien dans l'alcool et dans l'éther. Quand on la met en contact avec de l'acide nitrique, elle donne lieu à une vive réaction au bout de quelques instants. Une dissolution alcoolique de potasse caustique ne la décompose qu'au bout de seize ou vingt-quatre heures; 1 at. d'acide carbonique se préci-

Digitized by Google

plte à l'état de carbonate potassique, et la liqueur alcoolique retient en dissolution du mercaptan, c'est-à-dire du sulfocarbonate sulféthylique. Le carbone s'oxyde aux dépens de l'oxygène de l'oxyde éthylique et de l'eau, de l'hydrate potassique, et est remplacé par l'hydrogène de ce dernier. La décomposition est plus rapide quand on élève la température; mais elle s'étend au-delà, car on obtient du sulfure potassique dans la dissolution.

» La composition centésimale du xanthélène est exprimée par les nombres suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	39,612	5	39,905
Hydrogène . . .	6,943	10	6,640
Soufre	42,960	2	42,815
Oxygène. . . .	10,485	1	10,640

$=C^4H^{10}O+CS^2$. »

SULFOCARBONATE ÉTHYLICO-POTASSIQUE. — M. *Sacc* (1) a indiqué une nouvelle méthode simple pour préparer rapidement et en grande quantité du sulfocarbonate éthylico-potassique (xanthogénate potassique). On dissout de l'hydrate potassique fondu dans de l'alcool anhydre jusqu'à saturation, et l'on ajoute du sulfide carbonique en excès. Au même instant où les deux liquides se mélangent, ils se solidifient et produisent un masse composée d'aiguilles jaune pâle enchevêtrées, qu'on exprime fortement et d'où on extrait le sulfide carbonique en excès au moyen d'éther. On la fait sécher ensuite sur de l'acide sulfurique dans un exsiccateur.

Il a remarqué que, lorsqu'on chauffe dans une cornue une dissolution de ce sel saturée à chaud et contenant un excès de sel non dissous, il se décompose déjà à 35° et très vivement à 83°, tandis que la dissolution devient orange foncé. Il se dégage dans cette réaction un peu d'alcool sursaturé d'acide carbonique et de sulfide carbonique. Si l'on continue la distillation jusqu'à ce que la liqueur entre en ébullition, il passe de l'alcool mélangé avec de l'eau et du sulfide carbonique qui se rassemble au fond du récipient.

Lorsqu'on chauffe le sel solide à 200° et peu à peu jusqu'au rouge, il dégage du mercaptan, du sulfide carbonique, de l'oxyde carbonique et de l'eau, tandis qu'il reste dans la cornue un mélange de bisulfure potassique et de charbon.

SULFOCARBONATE SULFÉTHYLIQUE. — La combinaison d'un sulfide avec des bases oxydées est sans contredit un genre de combinaison peu ordinaire, et celles de sulfide carbonique avec l'oxyde éthylique, et de cette

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 345.

Digitized by Google

dernière avec des bases oxydées pour former des sels doubles, étaient d'autant plus extraordinaires que la combinaison normale du sulfide carbonique avec le sulfure éthylique était inconnue. M. *Schweitzer* (1) vient de découvrir cette combinaison. On ne peut pas la produire directement en faisant réagir le sulfide carbonique sur le sulfure éthylique; mais a il réussi à l'obtenir au moyen du sulfocarbonate sulfopotassique et du chlorure éthylique. Dans ce but, il a dissous de l'hydrate potassique dans de l'alcool à 80 p. 100; il a partagé cette dissolution en deux parties égales, en a saturé une partie par de l'hydrogène sulfuré et a ensuite rajouté l'autre. De cette manière, il s'est procuré une dissolution de K dans de l'alcool, dans laquelle il a versé du sulfide carbonique pour précipiter le sel potassique, qui se sépare sous la forme d'une liqueur épaisse d'un rouge foncé. Il a ensuite fait passer dans cette liqueur des vapeurs de chlorure éthylique qui y ont été condensées, et il a mis le tout au repos pendant quelques jours. Le chlorure potassique qui se forme dans cette réaction se déposait peu à peu à l'état cristallin; lorsqu'il ne s'en déposait plus, M. *Schweitzer* y a fait passer de nouveau des vapeurs de chlorure éthylique, et a répété cette opération jusqu'à ce qu'il ait jugé que tout le sel potassique fût décomposé; il a alors ajouté de l'eau, qui a précipité un corps huileux, contenant encore du sulfide carbonique libre, qu'on a pu enlever en l'agitant avec une dissolution aqueuse et froide de sulfure potassique, tant qu'elle dissolvait du sulfide carbonique. Il faut avoir soin, pendant cette opération, de maintenir la liqueur à une température aussi basse que possible, parce que la moindre chaleur exerce une action décomposante.

Le sulfocarbonate sulféthylique est un liquide oléagineux jaune, dont l'odeur est douceâtre et rappelle l'oignon, et dont la saveur est agréable, douceâtre et analogue à celle de l'anis. Quand on le chauffe, la couleur en devient plus foncée; mais elle reprend sa nuance primitive par le refroidissement. Il entre en ébullition à 168°; mais le point d'ébullition monte constamment, ce qui semble indiquer qu'il se décompose. Quand on l'allume, il brûle avec une flamme bleue. Lorsqu'on le verse dans une dissolution alcoolique chaude de sulfure potassique, il se décompose assez rapidement en sulfocarbonate sulfopotassique et sulfure éthylique.

D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	35,85	5	35,99
Hydrogène . . .	6,57	10	6,00
Soufre	58,13	3	58,01
	100,35		

$= \frac{C^{10}H^{10}S^{3}}{\text{ÆC}}$.

(1) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 254.

Digitized by Google

IODURE ÉLAYLIQUE. — M. *Kopp* (1) a observé que, lorsqu'on fait passer des vapeurs d'iodure éthylique à travers un tube de verre chauffé au rouge obscur, et de là dans un récipient convenablement refroidi, les gaz inflammables qui se dégagent déposent dans ce dernier un corps cristallin brun-rouge.

Le gaz qui se dégage est composé de 2 vol. de gaz élayle et de 1 vol. de gaz hydrogène. Le corps cristallisé est de l'iodure élaylique souillé et coloré par de l'iode libre. Pour enlever ce dernier on le fait bouillir dans une dissolution de potasse ; l'iodure fond et se réduit en un liquide oléagineux qui se solidifie par le refroidissement. On le dissout ensuite dans de l'alcool bouillant, qui le dépose, par le refroidissement, en longues aiguilles jaunâtres, flexibles et brillantes, qu'on exprime et qui se décolorent peu à peu à l'air.

L'iodure élaylique fond à 70° et cristallise par le refroidissement. A 85° il commence à se décomposer et se colore en vertu de l'iode mis en liberté. Quand on le chauffe davantage il entre en ébullition ; une partie sublime sans altération et l'autre partie se décompose en produisant de l'iode et des gaz inflammables. Sa pesanteur spécifique est 2,70. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout très bien dans l'alcool et dans l'éther chauds, tandis qu'il y est peu soluble à froid, ce qui fait qu'on l'obtient si facilement à l'état cristallisé. Les acides et les alcalis étendus sont sans action sur lui. Lorsqu'on le distille avec une dissolution de potasse, il passe presque entièrement avec les vapeurs d'eau, et il ne se forme que très peu d'iodure potassique et de gaz élayle. Avec une dissolution alcoolique de potasse il produit aussi un peu d'iodure potassique et de gaz élayle par la distillation ; mais la majeure partie se convertit en iodure acétylique, qui passe avec l'alcool et qui peut en être précipité par l'eau. L'acide sulfurique concentré ne l'attaque qu'avec le concours de la chaleur. Il décompose l'acide nitrique concentré et met de l'iode en liberté.

L'analyse centésimale a conduit au résultat suivant :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	8,40	2	8,43
Hydrogène. . . .	1,57	4	1,55
Iode	89,70	2	90,02

$=C^2H^4I$. Lorsqu'on dissout dans de l'alcool chaud du cyanure mercurique et de l'iodure élaylique on obtient un sel double qui cristallise en aiguilles blanches, $= 2C^2H^4I + HgCy^2$, fusibles, et qui ne se décomposent pas à 80°.

IODURE ACÉTYLIQUE. — M. *Kopp* a aussi examiné l'iodure acétylique,

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 183.

Digitized by Google

qu'il a obtenu, comme nous avons vu plus haut, par la réaction d'une dissolution alcoolique de potasse sur l'iodure élaylique; M. *Regniault* l'avait préparé avant lui, mais n'était entré dans aucun détail sur ses propriétés. L'iodure acétylique est un liquide oléagineux incolore, qui a une odeur d'oignon, qui est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 56°; sa pesanteur spécifique est 1,98. L'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique ne l'attaquent pas à froid; il décompose l'acide nitrique fumant. D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	15,20	4	15,66
Hydrogène . . .	2,00	6	1,95
Iode.	82,80	2	82,39

$=C^4H^6I$.

Combinaisons amyliques. — Dans les Rapports 1838, 1840, p. 296, et 1841, p. 210, j'ai rendu compte de l'expériences de M. *Cahours*, qui montrent que l'huile de pommes de terre fonctionne comme un alcool, en vertu de quoi on l'a désignée par alcool amylique, et qu'elle produit différentes combinaisons analogues à celles que produisent l'alcool éthylique et l'alcool méthylique.

M. *Balard* (1) a continué ces recherches. Il a montré que cette huile n'est pas seulement engendrée par la distillation de l'eau-de-vie de pommes de terre, mais qu'elle existe aussi dans les huiles empyreumatiques qui accompagnent l'eau-de-vie de marc de raisin (2); de sorte qu'on peut s'en procurer en France en quantité assez considérable. Les dernières portions qui passent à la distillation après la distillation de l'alcool en contiennent toujours le plus; mais, même lorsqu'on concentre par la distillation les mauvaises qualités d'eaux-de-vie françaises, ce qui les rend considérablement meilleures, il en reste toujours dans l'appareil distillatoire, où on peut la séparer avec de l'eau, si elle ne s'est pas séparée d'elle-même. Lorsqu'on soumet cette huile à une distillation fractionnée, qu'on recueille séparément ce qui passe, jusqu'à ce que le point d'ébullition ait atteint 130°, puis qu'on recueille à part le produit de la distillation entre 130° et 140°, on obtient cette espèce d'alcool souillée par de l'œnanthite éthylique, qu'on peut enlever en traitant le produit par de la potasse caustique, qui s'empare de l'acide œnantheux, et qui met de l'alcool éthylique en liberté. Lorsqu'on la soumet ensuite à une nouvelle distillation, l'alcool

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 394.

(2) M. Gaultier de Claubry en a aussi trouvé dans l'eau-de-vie de betteraves (Rapport 1843, p. 263), et il est probable qu'elle est un produit accessoire de la fermentation alcoolique en général.

Digitized by Google

éthylique passe le premier ; le point d'ébullition monte peu à peu à 132°, et l'on recueille séparément tout ce qui passe tant que le point d'ébullition se maintient à 132° ; on obtient ainsi l'alcool amylique pur.

Il a une odeur suffocante qui provoque la toux. M. *Balard* a été conduit, par l'analyse, à la même composition que MM. *Dumas* et *Cahours* avaient trouvée avant lui : $=C^{10}H^{24}O^{2}$. Il bout à 132° ; la densité de sa vapeur est 3,19 ; d'après le calcul elle est 3,07, dans la supposition que les 36 volumes simples se soient condensés en 4 volumes.

Lorsqu'on le soumet à la distillation avec de l'acide chlorhydrique et qu'on cohobe plusieurs fois de suite le produit, on obtient finalement du chlorure amylique sous la forme d'une huile qui surnage sur le produit acide de la distillation. On le lave avec de l'acide chlorhydrique concentré, qui dissout l'alcool amylique sans attaquer l'éther, et ensuite avec de l'eau pour enlever l'acide.

Le *chlorure amylique* bout entre 100° et 101°; la densité de sa vapeur est 3,77 d'après l'expérience, et 3,71 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes.

M. *Balard* a signalé qu'il a obtenu le *cyanure amylique* en traitant soit le chlorure amylique, soit l'oxalate amylique par le cyanure potassique ; mais il n'a donné aucun autre détail sur ce corps.

L'*oxyde amylique* n'a pas été isolé. M. *Balard* prétend l'avoir obtenu en chauffant à 100°, en vase clos, une dissolution de chlorure amylique dans une dissolution alcoolique de potasse ; mais il n'a point indiqué comment il en a séparé l'alcool éthylique ; il signale simplement que c'est un liquide d'une odeur agréable, qui bout entre 110° et 111°, et sur lequel il donnera de plus amples détails plus tard.

Le *nitrite amylique* s'obtient en faisant passer dans de l'alcool amylique de l'acide nitreux produit par l'amidon et l'acide nitrique concentré. La nouvelle combinaison est un liquide jaune pâle qui fonce sous l'influence de la chaleur, et qui reprend sa couleur primitive par le refroidissement. La vapeur de ce corps a aussi une couleur rougeâtre faible. La densité de sa vapeur est 4,03 d'après l'expérience, et 4,07 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes. L'analyse centésimale a conduit exactement à la formule $C^{10}H^{22}O + \dddot{N}$.

On n'a pas pu réussir à obtenir du nitrate amylique en employant du nitrate d'urée ; la réaction a été très vive et n'a donné lieu qu'à du nitrite amylique.

L'*oxalate amylique* se produit lorsqu'on chauffe dans une cornue de l'alcool amylique avec un excès d'acide oxalique cristallisé. L'acide se combine avec l'alcool et forme un corps huileux, qui passe à la distillation lorsque le point d'ébullition a atteint 262°, où il reste stationnaire. On soumet ensuite le produit à une nouvelle distillation, et on ne recueille que ce qui passe à 262°. La formule de cette combinaison est $C^{10}H^{22}O + \dddot{C}$.

Digitized by Google

Cet éther a une forte odeur de punaise. La densité de la vapeur est 8,4 d'après l'expérience, et 8,02 d'après le calcul de la condensation à 2 volumes.

La combinaison huileuse qui se forme dans la cornue avant la distillation est du bi-oxalate amylique. Lorsqu'on la sature par du carbonate calcique, on obtient un sel soluble dans l'eau chaude, et qui cristallise, par le refroidissement, en lames ou en écailles rectangulaires. Il est composé de $\dot{C}a\dddot{C} + C^{10}H^{22}O\dddot{C} + 2\dot{H}$. Quand on chauffe le sel sec à 100°, l'alcool amylique s'en sépare, et il reste du bi-oxalate calcique, d'où l'eau extrait un des atomes d'acide oxalique.

Lorsqu'on dissout de l'oxalate amylico-calcique dans de l'eau bouillante et qu'on précipite la dissolution par du carbonate potassique, on obtient, après l'évaporation, le sel potassique en lames nacrées, qui ont un éclat gras.

Si l'on mélange la dissolution chaude du sel potassique avec du nitrate argentique, le sel argentique se dépose, pendant le refroidissement, en écailles à éclat gras, anhydres et composées de $\dot{A}g\dddot{C} + C^{10}H^{22}O\dddot{C}$. Il noircit facilement à la lumière et se décompose à la longue, même à l'ombre; l'alcool amylique se sépare, et il reste du bi-oxalate argentique. La tendance à se décomposer spontanément que présentent tous ces sels est la cause qu'ils ont tous l'odeur de punaise propre à cet éther.

L'eau décompose l'oxalate amylique en acide oxalique et alcool amylique. Une petite addition d'alcali accélère cette décomposition. Avec l'ammoniaque, il donne lieu à de l'oxamide et à de l'alcool amylique.

L'*oxamate amylique* s'obtient en saturant de l'oxalate amylique par du gaz ammoniac, ou bien en le dissolvant dans de l'alcool saturé de gaz ammoniac sec, exactement comme on opère avec l'oxalate éthylique. Il se dissout dans l'alcool et produit par l'évaporation des cristaux confus. Les alcalis étendus, et même l'eau bouillante, le décomposent en acide oxamique et alcool amylique.

Bitartrate amylique. On prépare cette combinaison en chauffant dans une cornue un mélange d'acide tartrique et d'alcool amylique. En commençant, il passe de l'alcool amylique, puis un éther particulier qui n'a pas encore été examiné, et il reste dans la cornue un sirop qui dépose, pendant le refroidissement, un corps blanc qu'on peut enlever au moyen de l'éther qui le dissout. On n'a donné aucun détail sur la nature de ce corps.

Le sirop qui reste est du bitartrate amylique : il est soluble dans l'eau; la saveur en est très amère, et il donne lieu à des sels doubles quand on le sature par des bases. Le tartrate amylico-calcique est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, et cristallise, par le refroidissement, en lames qui ont un éclat gras. Le sel argentique se précipite en lames nacrées; il est composé de $\dot{A}g\dddot{T}r + C^{10}H^{22}O\dddot{T}r$.

Digitized by Google

Le *valérate amylique* se forme lorsqu'on verse de l'alcool amylique dans un mélange refroidi d'une dissolution saturée de bichromate potassique et d'acide sulfurique. La liqueur s'échauffe, et un corps oléagineux vient surnager à la surface : ce corps est du valérate amylique. MM. *Dumas* et *Stass*, qui l'avaient préparé antérieurement, l'envisageaient comme l'aldéhyde de l'alcool amylique, parce qu'il a la même composition centésimale que cet aldéhyde doit avoir ; mais il s'accorde aussi exactement avec le valérate amylique, et la preuve qu'il en est réellement, c'est qu'il produit du valérate potassique et de l'alcool amylique quand on le traite par la potasse. On peut aussi obtenir cet éther au moyen de l'acide valérique et de l'alcool amylique. MM. *Dumas* et *Stass* l'ont analysé et en ont décrit les propriétés (Rapport 1841, p. 212). Il a une odeur particulière et bout à 196°. M. *Balard* a trouvé pour la densité de sa vapeur 6,17 ; le calcul, d'après la condensation à 4 volumes, conduit à 6,01.

Lorsqu'on distille la liqueur acide, à la surface de laquelle cet éther est venu surnager, elle produit de l'acide valérique, et M. *Balard* croit que la distillation de l'alcool amylique avec de l'acide chromique et de l'acide sulfurique serait un moyen moins dispendieux de se procurer de l'acide valérique pour les emplois pharmaceutiques.

Sulfure amylique. M. *Balard* a préparé ce composé en mélangeant du chlorure amylique avec une dissolution de sulfure potassique, $\dot{K}$, dans l'alcool éthylique, et soumettant le mélange à la distillation, ou mieux encore en l'exposant pendant quelques heures à 100° en vase clos : le chlorure potassique se dépose, et l'on peut ensuite précipiter le sulfure amylique par l'eau. Le sulfure amylique est un liquide dont l'odeur est parfaitement semblable à celle de l'essence d'oignon, et qui bout à 216°. La densité de sa vapeur est 6,3 d'après l'expérience, et d'après le calcul de la condensation à 4 volumes, elle est 6,08. L'analyse élémentaire a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	68,3	10	68,9
Hydrogène . . .	12,7	22	12,6
Soufre	19,0	1	18,5

M. *Balard* a aussi préparé le sulfhydrate sulfamylique (mercaptan amylique) et le bisulfocarbonate amylique (acide amylico-xanthogénique), qui, toutefois, avaient été étudiés auparavant, le premier par M. *Krutzsch* (voy. plus bas), et le second par M. de *Koninck* (Rapport 1844, p. 310, et par M. *Erdmann* (voy. plus bas) ; mais M. *Balard* a analysé le sel potassique double avec le sulfocarbonate amylique, et l'a trouvé composé de :

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	35,4	14	35,4
Hydrogène . . .	5,3	22	5,4
Soufre	—	4	32,2
Oxygène	—	1	3,9
Potasse.	22,9	1	23,1

$= \dot{K}\,\overset{\prime\prime}{C} + C^{10}H^{22}O\overset{\prime\prime}{C}$.

Amylène. — Lorsque l'alcool amylique vient en contact avec des corps qui ont une grande avidité pour l'eau, il se décompose : $C^{10}H^{22}O$ cède 1 at. d'eau, et il reste une huile de vin composée de $C^{10}H^{22}$, et qui possède, par conséquent, la même composition centésimale que l'élayle ; cette huile a été désignée par *amylène*. L'acide sulfurique ne peut pas être employé avec avantage pour cette opération, parce qu'il produit en même temps une masse poisseuse et dégage de l'acide sulfurique. M. *Balard* s'est servi, par préférence, de chlorure zincique. L'alcool amylique ne se combine avec lui qu'avec le concours de la chaleur. Le mélange entre en ébullition à 132° et continue à bouillir, tandis que le point d'ébullition monte peu à peu à 300°. L'amylène qui passe à la distillation est mélangé avec plusieurs huiles isomériques, dont la volatilité est différente, et qu'il a recueillies séparément en fractionnant le produit de la distillation.

La première portion, après avoir été agitée avec de l'acide sulfurique concentré, était une huile très fluide, qui avait une odeur de choux pourris, et dont le point d'ébullition était 39°. La densité de la vapeur était 2,68 d'après l'expérience, et 2,45 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes.

La seconde portion qui passait à la distillation à 160° et au-dessus avait une odeur camphrée ; la densité de sa vapeur était deux fois plus grande que celle de la précédente, savoir : 4,9, et celle des trois portions subséquentes, qui passaient à des températures de plus en plus élevées, était de 5,8, 7,3 et 7,7. La dernière portion, qui était la moins volatile, avait une odeur aromatique agréable. M. *Balard* a conclu de ces points d'ébullition de plus en plus élevés, et de l'augmentation correspondante de la densité de la vapeur, qu'il existe trois espèces d'amylènes : $C^{10}H^{20}$, $C^{20}H^{40}$ et $C^{40}H^{80}$; qu'à l'état de gaz ils sont tous condensés à 4 volumes, et que la densité de vapeur calculée doit être 2,45, 4,90 et 9,80 ; mais que l'impossibilité de les séparer les uns des autres par la distillation est la cause que ces nombres diffèrent de ceux qu'on a obtenus par l'expérience. Il propose de les désigner par *amylène*, *paramylène* et *métamylène*.

Sulfhydrate sulfamylique. — M. *Krutzsch* (1) a préparé le sulfhy-

(1) Journ. für pr. Chem., xxxi, 1. — Ce Mémoire a été imprimé huit mois avant celui de M. *Balard*.

Digitized by Google

drate sulfamylique (mercaptan amylique) sous la direction de M. *Erdmann*. L'alcool amylique qu'il a employé dans ces expériences provenait d'une distillerie de Magdebourg ; mais il n'a pas mentionné s'il était dû à de l'eau-de-vie de pommes de terre ou à de l'eau-de-vie de blé. Il a agité l'huile, qu'il s'était procurée de la fabrique, à plusieurs reprises avec de l'eau, pour la débarrasser de l'alcool éthylique, l'a ensuite soumise à la distillation et n'a employé, pour la préparation de l'alcool amylique, que le produit qui passait entre 132° et 135°. Ce dernier a été soumis lui-même à plusieurs distillations successives, jusqu'à ce qu'il en ait obtenu un produit qui passât entièrement à 132°, et qui possédât exactement la composition centésimale de l'alcool amylique.

Au moyen de cet alcool amylique, il a préparé ensuite du sulfate amylico-potassique, a ajouté à la dissolution de l'hydrate potassique, a saturé le mélange dans une vaste cornue par de l'hydrogène sulfuré, et l'a distillé dans un bain de chlorure calcique. La nouvelle combinaison passait à la distillation, en gouttes oléagineuses mélangées avec l'eau. Toutefois, comme elle est beaucoup moins volatile que la combinaison éthylique correspondante, elle passe assez tardivement. Après l'avoir séparée de l'eau, il l'a séchée sur du chlorure calcique et l'a soumise à une nouvelle distillation.

Cette combinaison est un liquide oléagineux incolore, qui réfracte fortement la lumière, qui a une odeur d'oignon pénétrante, qui bout à 117°, et dont la pesanteur spécifique est 0,835, exactement la même que celle du mercaptan éthylique. La densité de la vapeur est 3,631 d'après l'expérience, et 3,58 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes (M. *Balard* a trouvé 3,9 pour la densité de la vapeur). D'après l'analyse, elle renferme :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	57,51	10	57,58
Hydrogène . . .	11,51	24	11,52
Soufre.	30,86	2	30,90
	99,88		

$= C^{10}H^{22}S + H^2S$. L'hydrate potassique bouillant ne la décompose pas.

Elle se combine avec l'oxyde mercurique avec une très grande avidité et un très grand développement de chaleur, et forme une masse diaphane, cristalline, lamelleuse et fibreuse, qui se dissout un peu dans l'alcool et dans l'éther bouillants, et s'en dépose en écailles cristallines. Elle fond un peu au-dessus de 100° et devient transparente. Elle ne se décompose pas par l'ébullition avec la potasse caustique.

Lorsqu'on agite le sulfhydrate sulfamylique avec une dissolution d'acétate plombique, elle donne lieu à un coagulum jaune analogue à la téré-

Digitized by Google

benthine, et qui se forme beaucoup plus difficilement avec de l'oxyde plombique pur. Avec une dissolution de sulfate cuivrique, elle produit une combinaison verdâtre glutineuse, qui ne se forme pas lorsqu'on emploie de l'oxyde cuivrique pur.

Bisulfocarbonate sulfamylique. — M. *Erdmann*, dans une note qu'il a ajoutée au mémoire de M. *Kruxtsch*, a signalé que lorsqu'on dissout jusqu'à saturation de l'hydrate potassique fondu dans de l'alcool amylique froid, et qu'on y verse du sulfide carbonique, de manière à faire disparaître la réaction alcaline, le mélange s'échauffe et se prend, par le refroidissement, en une masse composée de petites écailles cristallines jaune pâle, qui sont du sulfo-carbonate amylico-potassique. On fait égoutter ces cristaux; on les exprime et on les lave avec de l'éther, dans lequel ils sont peu solubles. Ce sel est au contraire très soluble dans l'eau et dans l'alcool anhydre.

Lorsqu'on arrose ce sel sec avec de l'acide chlorhydrique concentré, il s'en sépare du bisulfocarbonate amylique hydraté, $= \dot{H}\overset{\prime\prime}{C} + C^{10}H^{22}\overset{\prime\prime}{O}C$, sous la forme d'un corps oléagineux, incolore ou jaune pâle, qu'il faut immédiatement sécher sur du chlorure calcique, pour l'empêcher de se décomposer.

Il rougit fortement le papier de tournesol. L'odeur en est pénétrante et désagréable; il se laisse allumer et brûle avec une flamme claire; il est plus pesant que l'eau pure, mais surnage la dissolution saline qui se forme à sa préparation. Il produit une tache jaune sur la peau.

Le sel potassique produit un précipité jaune-citron dans les sels cuivriques; dans les sels plombiques et argentiques, il produit des précipités blancs qui ne tardent pas à noircir, et dans le chlorure mercurique un précipité blanc qui ne noircit pas.

Produits de la fermentation acide. Acide lactique. — M. *Pelouze* (1) a exposé l'acide lactique hydraté à une température de 130° tant qu'il perdait de l'eau. L'eau se dégage lentement et contient toujours de l'acide lactique en faible quantité. Le résidu se maintient ensuite, sans s'altérer, jusqu'à 225°; il est solide, faiblement jaunâtre, amer, presque insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther : c'est l'acide lactique anhydre, dans le même état que nous avons appris à connaître à l'égard de l'acide tartrique. Lorsqu'on le laisse longtemps en contact avec l'eau, ou bien lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, il se combine peu à peu avec elle et reforme l'acide lactique hydraté. Il se combine presque instantanément avec les alcalis en dissolution. L'analyse a conduit à la composition $C^6H^{10}O^5$, connue depuis longtemps.

Lorsqu'on expose l'acide lactique anhydre dans une atmosphère d'am-

(1) L'Institut, n° 572, p. 413, et Ann. der Chem. und Pharm., LIII, 112.

Digitized by Google

moniaque, il absorbe 1 équivalent d'ammoniaque et se convertit en lactate ammoniacal neutre, $\overline{N}H^3 = C^6H^{10}O^5$.

Lorsqu'on chauffe l'acide lactique anhydre à 250°, il commence à se décomposer et dégage du gaz oxyde carbonique qui n'est mélangé, au commencement, qu'avec 4 à 5 p. 100 d'acide carbonique. Peu à peu, il en contient jusqu'à 10 p. 100; mais il ne dégage point d'hydrogène carboné. La décomposition continue avec l'élévation de la température, et à 300° il ne reste qu'un résidu de charbon très réfractaire, qui équivaut à 5 p. 100 du poids de l'acide lactique.

Lactide. — Pendant cette distillation sèche, il se condense d'autres produits dans l'allonge, et entre autres un corps cristallisé qu'il avait déjà découvert dans ses premières recherches sur l'acide lactique (Rapport 1838, p. 257, éd. s.), et qu'il avait envisagé comme de l'acide lactique anhydre, parce qu'il se convertit réellement en acide lactique anhydre sous l'influence d'une dissolution de potasse. M. *Pelouze* a constaté maintenant l'exactitude des observations que j'ai faites il y a sept ans, savoir: que ce corps n'est pas de l'acide lactique anhydre, mais un produit de métamorphose de ce dernier, qui résulte de ce que 2 at. d'hydrogène et 1 at. d'oxygène de l'acide lactique se combinent pour former de l'eau et laissent $C^6H^8O^4$, qui exprime la composition de ce corps cristallisé; il l'appelle maintenant *lactide*.

Lorsqu'on expose ce corps à l'action du gaz ammoniac sec, il fond, s'échauffe, s'empare de 2 at. d'hydrogène de l'ammoniaque, réduit l'ammoniaque à l'état d'amidogène et donne lieu à l'amide de l'acide lactique, que M. *Pelouze* appelle *lactamide*, et qui est composée de $\overline{N}H^2 + C^6H^{10}O^4$, conformément aux autres amides des oxacides, dont elle partage toutes les propriétés fondamentales.

Elle est soluble dans l'eau et s'en sépare de nouveau, sans altération; elle se dissout dans l'alcool bouillant, et s'en dépose, par le refroidissement, en cristaux transparents et incolores. Les acides et les alcalis étendus ne la décomposent pas; mais si l'on chauffe la dissolution aqueuse en vase clos au-dessus de 100°, elle se combine avec les éléments de 2 at. d'eau et se convertit en lactate ammonique. Lorsqu'on la fait digérer dans de la potasse caustique ou dans du lait de chaux, elle dégage de l'ammoniaque et donne lieu à un lactate qui se dissout.

Lactone. — Si l'on soumet à une nouvelle distillation les produits liquides qui passent avec le lactide, qu'on arrête l'opération lorsque le point d'ébullition a atteint 132°, et qu'on mélange le produit avec de l'eau, il s'en sépare un corps huileux, qu'on met en contact pendant plusieurs jours avec du chlorure calcique, et qu'on distille de nouveau ensuite; il est composé de $C^{10}H^{18}O^5$. M. *Pelouze* l'appelle *lactone* et le représente par la formule $\dot{H} + C^{10}H^{16}O^4$, parce que, bien que le chlorure calcique

Digitized by Google

ne lui enlève pas cette eau, on peut l'en séparer d'une autre manière (la manière n'a pas été indiquée dans la notice abrégée), de sorte qu'il devient ensuite $C^{10}H^{16}O^{4}$, que M. *Pelouze* appelle *lactone anhydre*.

Ce dernier corps est une huile volatile incolore ou légèrement jaunâtre, douée d'une odeur aromatique particulière et d'une saveur brûlante. Il bout à 92°; il est plus léger que l'eau et s'y dissout un peu; il est très inflammable. 2 at. d'acide lactique lui donnent naissance en perdant 2 at. d'acide carbonique et 2 at. d'eau; ou la lactide en perdant 2 at. d'eau.

Ces produits de la distillation sèche de l'acide lactique sont accompagnés en outre d'un peu d'acétone et d'une autre huile odorante insoluble dans l'eau et moins volatile que la lactone.

L'acide lactique qui résulte de la préparation par le lactate de chaux et l'acide sulfurique et qui renferme une trace d'acide sulfurique, se décompose par la distillation sèche à une température inférieure à celle à laquelle se décompose l'acide qui est parfaitement pur, et il produit du gaz oxyde carbonique, qui n'est pas mélangé avec de l'acide carbonique.

Les lactates magnésique, zincique et ferreux contiennent 3 at. d'eau et paraissent être isomorphes. Le sel calcique contient 6 at. d'eau; il est peu soluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool; l'éther le sépare de cette dissolution sous la forme d'un précipité cristallin. Le sel cuivrique cristallise facilement en prismes rectangulaires, tantôt bleus, tantôt verts; dans les deux cas il présente la même forme, la même composition, et contient 2 at. d'eau de cristallisation qu'il perd à 120°. Quand on le soumet à la distillation sèche, il laisse 29,5 p. 100 de cuivre métallique, et 3,3 p. 100 de charbon; les produits volatils sont 26,2 p. 100 de gaz oxyde carbonique et d'acide carbonique, et 41 p. 100 de matières liquides qui contiennent beaucoup de lactide en dissolution.

Lactate calcique préparé au moyen de dextrine, etc., etc. — M. *Goblet* (1) a essayé de remplacer le sucre de lait et le sucre de fécule par de la dextrine, de la fécule, du sucre de canne, et de la gomme pour produire la fermentation lactique, et il a réussi à obtenir de l'acide lactique avec toutes ces substances. Dans ce but il introduit dans une cruche 2 litres de lait écumé, 1 1/2 litre d'eau, 250 grammes de dextrine, de fécule ou de sucre de canne, et 200 gr. de craie, couvre la cruche, la place à un endroit où la température se maintient entre 25° et 30°, et agite le mélange de temps en temps. La fermentation est en général terminée au bout de dix à douze jours. Avec le sucre de canne il faut que la température soit assez rapprochée de 30°, sans cela le liquide devient visqueux. La fécule fournit le lactate calcique le plus pur; elle se

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 58.

Digitized by Google

dissout à la longue complétement. La gomme est celle de ces substances qui entre le plus difficilement en fermentation lactique.

LACTATES DE FER. — M. *Wittstein* (1) a observé que le *lactate ferreux* cristallise en forme de croûtes composées de prismes rectangulaires droits, microscopiques, d'un vert pâle, qui se dissolvent dans 12 p. d'eau bouillante et dans 48 p. d'eau à 15°; la dissolution est d'un vert jaunâtre pâle. Il est insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on évapore la dissolution à l'air, elle se suroxyde sans produire de précipité; mais elle ne cristallise plus et laisse après l'évaporation un résidu translucide, amorphe, vert-jaunâtre sale, déliquescent et entièrement soluble dans l'eau.

L'*hydrate ferrique* récemment précipité se dissout facilement dans l'acide avec le concours de la chaleur, et donne une dissolution jaune, d'où l'ammoniaque précipite tout l'oxyde ferrique d'un brun rouge; le cyanure ferrico-potassique y accuse la présence de l'oxyde ferreux. Après l'évaporation, il reste une masse vert jaunâtre analogue à la précédente, et qui, d'après le calcul de M. *Wittstein*, des proportions relatives d'oxyde ferreux et d'oxyde ferrique, se compose de $\dot{F}e\,\dddot{L} + 3\,\dddot{F}e\,\dddot{L}^3 + 12\,\dot{H}$; l'eau y entre pour 9,10 p. 100. Il est fort douteux que le sel ferrique soit neutre, et dès lors la proportion d'eau sera plus forte.

LACTATE CADMIQUE. — M. *Lepage* (2) a remarqué que le lactate cadmique cristallise en aiguilles fines solubles dans 8 à 9 p. d'eau froide et dans 4 p. d'eau bouillante. Il ne cristallise pas néanmoins par le refroidissement d'une dissolution bouillante, ni même au bout de plusieurs jours, à moins qu'on n'y introduise quelques cristaux, ou bien qu'on concentre la dissolution par l'ébullition jusqu'à ce qu'il se soit formé quelques aiguilles; mais alors tout le liquide se prend en masse cristalline par le refroidissement.

M. *Lepage* a trouvé que l'oxyde antimonique, précipité du tartre stibié, est peu soluble dans l'acide lactique.

FERMENTATION BUTYRIQUE. — M. *Scharling* (3) a montré que lorsqu'on abandonne des râpures de pommes de terre à elles-mêmes, après avoir laissé écouler la fécule, elles entrent en fermentation et donnent lieu à une quantité notable d'acide butyrique, qu'on peut en extraire ensuite par des procédés convenables. M. *Schubert* (4) a déclaré que le moyen le moins dispendieux de se procurer de l'acide butyrique est de délayer des pommes de terre cuites et pilées avec du fromage et de l'eau

(1) Buchner's Rep. Z. R., XXXII, 171.
(2) Journ. de Chim. méd., X, 10.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., LXIX, 313.
(4) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 256.

Digitized by Google

(lait écrémé?), et de laisser aigrir le mélange. M. *Marchand* (1) a trouvé que la liqueur dans laquelle plongent les cornichons au vinaigre contient assez d'acide butyrique pour qu'il vaille la peine d'en préparer l'acide butyrique, lorsqu'on a une certaine quantité de cette liqueur; et M. *Larocque* (2) a prouvé qu'un grand nombre de plantes mucilagineuses, telles que les racines d'althea, les bulbes de lis, les pepins de coings, les graines de psyllium, la racine de consolida, les graines de lin et les graines de trigonella fœnu græcum, qu'on abandonne à la destruction spontanée au contact d'une certaine quantité d'eau et de carbonate calcique, entrent en fermentation, dégagent des gaz et donnent lieu à de l'acide butyrique qui se combine avec la chaux. Il a employé, par exemple, 500 grammes de racine de guimauve fraîche, ou 334 grammes de racines sèches, et 4 litres d'eau; la racine devait être pilée préalablement. La racine fraîche s'aigrit plus vite que la racine sèche. On ajoute de temps en temps de la craie pour saturer l'acide libre, ce qui, en outre, accélère la fermentation. Le gaz qui se dégage au commencement est du nitrogène pur, plus tard il se dégage un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique. La température n'a pas été indiquée. La fermentation était achevée au bout de cinq à six semaines; il ne restait de la matière employée que le tissu cellulaire; toutes les parties solubles, telles que le sucre de manne, le mucilage, la gomme, l'asparagine, etc., etc., étaient détruites. La racine de guimauve et les bulbes de lis paraissent ne pas donner lieu à de l'alcool. La dissolution contenait du butyrate et de l'acétate calcique, dont on a séparé l'acide butyrique en évaporant à siccité et soumettant le résidu à la distillation avec de l'acide sulfurique; l'acide butyrique surnageait en partie sur le produit de la distillation, et l'autre partie qui y était dissoute en a été séparée facilement en saturant la dissolution par du chlorure calcique.

Acide butyrique, action du chlore. — Dans le Rapport précédent, p. 312, j'ai rendu compte d'expériences de MM. *Pelouze* et *Gélis* sur l'acide butyrique. Depuis lors ils ont fait de nouvelles recherches (3) sur l'action du chlore.

Lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide butyrique concentré dans un flacon qui contient du chlore gazeux sec, il se forme de l'acide chlorhydrique, le flacon se tapisse à l'intérieur de petits cristaux qui sont de l'acide oxalique, et qui sont entourés d'un liquide visqueux, qui est un acide butyrique dans lequel 4 at. d'hydrogène sont remplacés par 4 at. de chlore. La meilleure manière de le préparer est d'introduire l'acide buty-

(1) Journ. für pr. Chemie, xxxii, 506.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., vi, 352.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., x, 447.

Digitized by Google

rique dans un appareil à boules (appareil à potasse de Liebig) et d'y faire passer un courant de chlore en l'exposant à la lumière directe du soleil. Le chlore s'absorbe à mesure, quelque rapide que soit le courant; mais bientôt il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique, et le liquide devient vert-jaunâtre. Il faut faire passer le gaz pendant plusieurs jours avant qu'il cesse d'être absorbé. Le liquide est alors jaune; on le place dans un bain-marie à 80° ou 100°, et on y fait passer un courant de gaz acide carbonique sec qui chasse l'acide carbonique et laisse l'acide chlorobutyrique.

Cet acide est un liquide incolore, visqueux, plus pesant que l'eau, et doué d'une odeur particulière qui ressemble un peu à celle de l'acide butyrique. Quand on le chauffe, il passe à la distillation; mais il s'en décompose une certaine quantité, surtout quand on dépasse le point d'ébullition; il dégage de l'acide chlorhydrique et donne un produit qui n'a plus la même odeur. Lorsqu'on l'allume, il brûle avec une flamme verte et production abondante d'acide chlorhydrique. Il ne se dissout pas ou presque pas dans l'eau et se mélange en toutes proportions avec l'alcool. D'après leurs analyses il est composé de $\dot{H}+C^8H^{10}Cl^4O^3$; il se combine avec les alcalis et forme des sels très solubles. Lorsqu'on le mêle avec de l'alcool et de l'acide sulfurique et qu'on chauffe légèrement, il se forme du chlorobutyrate éthylique qui, après avoir été séparé par l'eau et soumis à la distillation, est un liquide oléagineux, $\dot{E}\ C^8H^{10}Cl^4O^3$, d'une odeur éthérée, et qui n'est pas décomposé à froid par une dissolution de potasse dans l'alcool.

Lorsqu'on expose cet acide à la fois à l'action prolongée du chlore et aux rayons directs du soleil, il s'y forme des cristaux, mais excessivement lentement, et la masse devient finalement solide et blanche. Après l'avoir exprimée dans du papier joseph, on la dissout dans l'éther et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, pendant laquelle elle dépose des prismes rhomboïdaux obliques qui fondent à 140°, et qui distillent à une température supérieure sans s'altérer sensiblement. Ils sont insolubles dans l'eau, se dissolvent très bien dans l'alcool et dans l'éther, et sont composés de $\dot{H}+C^8H^6Cl^8O^3$. Ce nouvel acide produit avec les alcalis des sels particuliers, et avec l'alcool et un peu d'acide sulfurique concentré il donne naissance à une combinaison éthylique solide, qui tombe au fond du mélange, comme une huile pesante, quand on chauffe. L'eau le précipite de la dissolution dans le mélange d'acide sulfurique et de l'excès d'alcool. Elle a une odeur éthérée; elle est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'où elle se dépose à l'état cristallin.

MM. *Pelouze* et *Gélis* appellent le premier *acide butyrique chloré*, et le second *acide butyrique bichloré*.

Digitized by Google

Lorsqu'on considère attentivement l'échange de chlore dans cet acide, sous le même point de vue que nous avons exposé plusieurs fois dans ce Rapport, savoir, que les acides organiques peuvent être des acides copulés dans lesquels l'hydrogène de la copule peut être remplacé en tout ou en partie par du chlore, on trouve que, si dans le dernier acide l'hydrogène de la copule a été entièrement remplacé par du chlore, et que la copule, qui était formée de 2 at. d'élayle, $\cancel{C}H^2$, est maintenant convertie en 2 at. de $\cancel{C}Cl^2$, le reste est 1 at. d'acide acétique, $=2\cancel{C}Cl^2+C^4H^6O^3$. Si cette manière de voir est exacte, il n'y a eu, dans le premier acide, qu'un atome d'élayle converti en $\cancel{C}Cl^2$, de sorte que cet acide est formé de 1 at. d'acide acétique, copulé à la fois avec 1 at. d'élayle et 1 at. de $\cancel{C}Cl^2$. L'analogie que présente l'odeur de l'acide butyrique avec celle de l'acide acétique vient à l'appui de cette idée, qui n'a que la valeur d'une simple supposition tant que nous ne possédons pas la clef de ces intéressantes substitutions de l'hydrogène par le chlore, qui n'entraînent le plus souvent point de changement dans la forme cristalline et qui conservent une grande analogie dans les propriétés.

Butyramide. — M. *Chancel* (1) a montré que l'ammoniaque caustique convertit à la longue le butyrate éthylique en amide d'acide butyrique. Lorsqu'on mélange l'éther dans un flacon avec cinq ou six fois son poids d'ammoniaque caustique, qu'on ferme le flacon et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant dix à douze jours, on voit la couche d'éther diminuer de plus en plus, et finalement se dissoudre complétement. Après avoir évaporé les deux tiers de la liqueur au bain-marie, elle dépose, par le refroidissement, des cristaux de l'amide qui a été désignée par *butyramide*. L'évaporation de l'eau-mère en fournit encore un peu.

Les cristaux sont des tables incolores et transparentes, inaltérables à l'air, d'une saveur douceâtre, et ensuite amère. Ils fondent à 115° et se réduisent en un liquide limpide, qui sublime, sans résidu, à une température plus élevée. Ils se dissolvent dans l'eau, sans donner lieu au mouvement que présentent plusieurs butyrates à la surface de l'eau; ils sont plus solubles à chaud qu'à froid. L'alcool et l'éther les dissolvent aussi très facilement. Une dissolution de potasse ne les attaque pas à froid; mais, avec le concours de l'ébullition, elle dégage de l'ammoniaque et forme du butyrate potassique. L'amide est composée de $\cancel{N}H^2+C^8H^{14}O^2$.

Butyrone. — M. *Chevreul* avait remarqué que le butyrate calcique produisait, par la distillation sèche, une huile volatile aromatique, qu'il n'a pas eu l'occasion d'examiner d'une manière plus approfondie. M. *Chancel* (2) a soumis ce produit à de nouvelles recherches. Le butyrate calcique

(1) Comptes-rendus, 1844, 1er sem., p. 949.
(2) Comptes-rendus, 1844, 1er sem., p. 1023.

Digitized by Google

pur et sec, 4 grammes au plus, qu'on chauffe avec ménagement dans un appareil distillatoire jusqu'à la température à laquelle il commence à se décomposer, et un peu au-dessus, produit 42 à 43 p. 100 d'une huile volatile, et laisse pour résidu du carbonate calcique parfaitement incolore. Il ne se dégage point de gaz et point d'eau pendant cette opération. Quand on opère sur une plus grande quantité, ou qu'on chauffe trop fortement, la masse se carbonise, et l'on obtient des produits empyreumatiques et 3 à 4 p. 100 de gaz relativement au poids de la masse. L'on a donné le nom de *butyrone* à l'huile volatile ; elle est engendrée par 1 at. d'acide butyrique, auquel la chaux enlève 1 at. d'acide carbonique, de sorte qu'elle est composée de $C^7H^{14}O$.

Cette huile, ainsi que cela arrive fréquemment avec des huiles volatiles produites de cette manière, est mélangée avec d'autres huiles dont la volatilité est différente. Quand on la soumet à une nouvelle distillation, il en passe une partie déjà à 100° ; le point d'ébullition s'élève peu à peu à 140° et se maintient un certain temps entre 140° et 145°, après quoi il monte jusqu'à 160°. M. *Chancel* a recueilli séparément le produit qui passait entre 140° et 145°, et n'a étudié que le produit qui, à une nouvelle distillation, passait à 144° : ce produit était une huile volatile incolore, douée d'une odeur pénétrante particulière et d'une saveur brûlante. La pesanteur spécifique en est 0,83 ; elle ne se solidifie et n'affecte l'état cristallin qu'à — 94°, dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Elle ne se colore pas au contact de l'air : cependant elle en absorbe l'oxygène à la longue. Elle s'enflamme facilement et brûle avec une flamme claire ; elle prend feu immédiatement au contact de l'acide chromique. Elle est insoluble dans l'eau et se mélange en toutes proportions avec l'alcool. L'analyse a pleinement confirmé la composition qu'on lui a attribuée, en se fondant sur la réaction qui lui donne naissance.

Butyrone et acide nitrique. — Lorsqu'on mélange la butyrone avec un volume égal d'acide nitrique de force ordinaire, elle surnage à la surface et devient rouge-foncé. L'acide l'attaque à une douce chaleur avec une si grande violence, que toute la masse déborderait, si on ne l'enlevait pas immédiatement du bain de sable. Si l'on opère dans un ballon surmonté d'un tube pour le dégagement des gaz, et qu'on conduise ces derniers dans de l'eau, l'on obtient à la surface de l'eau un produit éthéré qui a l'odeur de l'éther butyrique. Dès que la réaction est terminée et que la butyrone est dissoute, on mélange la liqueur acide avec beaucoup d'eau, qui sépare un corps oléagineux qui se rend au fond, en vertu de sa pesanteur. Ce corps est une combinaison qui contient un des acides du nitrogène, et qu'il a appelé *acide butyronitrique ;* peut-être aurait-il été plus exact de l'appeler *acide butyronitreux.* Après avoir été lavé avec de l'eau, pour le débarrasser de l'acide nitrique, il forme un liquide oléagi-

Digitized by Google

neux jaune, qui ne se fige pas à — 94°. Il a une odeur aromatique et une saveur douceâtre très prononcée. Quand on l'allume, il brûle avec une flamme rouge. Il est plus pesant que l'eau, y est insoluble et se dissout en toutes proportions dans l'alcool.

Avec les bases, il produit des sels particuliers, qui détonnent à une douce chaleur.

Cet acide renferme $C^7H^{16}N^2O^7$, et la composition de ses sels prouve qu'il est composé lui-même de $2\dot{H} + C^7H^{12}N^2O^5$. Il est évident, en outre, qu'il contient un des acides du nitrogène. M. *Chancel* le considère comme de la butyrone dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de $\dddot{N}$. On comprendra facilement que cette idée métaleptique est inadmissible, même en faisant abstraction de l'absurdité qu'il y a à supposer que 1 équivalent y soit remplacé par 5 équivalents, en ce qu'elle ne rend point compte de la conversion de la butyrone en un acide. L'on ne peut cependant pas décider s'il renferme de l'acide nitrique ou de l'acide nitreux. Dans le premier cas, l'élément acide est $C^7H^{12}\dddot{N}$, et dans le second $C^7H^{12}O^2\dddot{N}$. Le second présente peut-être plus de probabilité, et peut-être faut-il considérer ce corps plutôt comme un acide double que comme un acide copulé, car il contient 2 at. d'eau, dont il n'en perd qu'un lorsqu'on le sature avec des bases et qu'il se combine avec 1 at. de base; mais lorsqu'il se combine avec 2 at. de base et que les deux acides sont saturés, il perd les 2 at. d'eau. Nous possédons plusieurs exemples d'acides de ce genre, et en particulier l'acide sulfosuccinique et l'acide nitrosaccharique de la gélatine. Dans cette supposition, la formule des sels à 1 at. de base serait $\dot{H}C^7H^{12}O^2 + \dot{R}\dddot{N}$, et celle des sels à 2 at. de base serait $\dot{R}C^7H^{12}O^2 + \dot{R}\dddot{N}$.

Le *sel potassique* s'obtient en versant une dissolution alcoolique d'acide butyronitrique dans une dissolution alcoolique d'hydrate potassique; le mélange jaunit, dépose des cristaux et se prend finalement en masse cristalline, qu'on fait égoutter et qu'on lave avec de l'alcool. Il forme de petites lames cristallines d'un beau jaune, qui ressemble au suriodide formylique, et qui détonnent à une température inférieure à 100°. Ce sel se dissout dans vingt fois son poids d'eau froide et est composé de $\dot{H}C^7H^{12}O^2 + \dot{K}\dddot{N}$. On n'a pas examiné le sel qui renfermerait un atome de potasse de plus.

Le *sel plombique* est un précipité jaune qui se forme lorsqu'on mélange une dissolution du sel précédent avec de l'acétate plombique. Il renferme 2 at. d'oxyde plombique et est anhydre.

Le *sel cuivrique* est un précipité vert sale.

Le *sel argentique* est un précipité jaune amorphe qui passe rapidement

Digitized by Google

au violet. Il est un peu soluble dans l'eau froide, et cristallise par l'évaporation spontanée. Il renferme 2 at. d'oxyde argentique, et est anhydre. L'eau chaude le dissout très bien; mais si l'on porte à l'ébullition, elle précipite 1 at. d'oxyde argentique et dépose, après avoir été filtrée bouillante, des cristaux du sel avec 1 at. d'oxyde argentique, qui est $\dot{H}C^{8}H^{12}O^{2} + \dot{A}g\dddot{N}$.

CHLOROBUTYRONE. — Lorsqu'on distille la butyrone sur du surchloride phosphorique, ce dernier lui enlève 1 at. d'oxygène et les éléments de 1 at. d'eau, et l'atome d'oxygène est remplacé par 1 équivalent de chlore. Cette réaction s'opère très lentement, et exige qu'on cohobe un grand nombre de fois le produit de la distillation pour qu'elle s'accomplisse complétement. Cette combinaison a été désignée par *chlorobutyrone*. Elle est une huile volatile incolore, douée d'une odeur pénétrante particulière; elle bout à 116°; quand on l'allume, elle brûle avec une flamme claire bordée de vert. Elle surnage sur l'eau et ne s'y dissout pas; mais elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool, et donne une dissolution qui ne produit pas de précipité dans le nitrate argentique. M. *Chancel* en a représenté la composition par la formule $C^{14}H^{26}Cl^{2}$, mais il a ajouté que l'analyse avait fourni trop de carbone et pas assez de chlore pour cette formule. Il est probable qu'elle est un produit inachevé.

BUTYRALDÉHYDE OU BUTYRAL. — Dans un Mémoire postérieur, M. *Chancel* (1) a décrit les produits de la distillation qu'on obtient lorsqu'on expose une quantité plus considérable de butyrate calcique à une distillation plus rapide et à une chaleur plus intense qui donne lieu à un résidu charbonné. Le produit de la distillation renferme outre la butyrone et une huile moins volatile, une autre huile qui est beaucoup plus volatile, et qui a été l'objet des investigations décrites dans ce Mémoire. Il l'a appelé *butyraldéhyde*, plus brièvement *butyral*, voulant faire allusion à l'analogie qu'elle présente à l'égard de l'acide butyrique avec l'aldéhyde à l'égard de l'acide acétique.

On distille plusieurs fois de suite les huiles volatiles du produit de la distillation, jusqu'à ce qu'on obtienne enfin une huile volatile dont le point d'ébullition soit 95°, et qui est le butyral. Cette huile volatile est incolore et transparente; l'odeur en est pénétrante, la saveur piquante, la pesanteur spécifique 0,821 à 22°, et le point d'ébullition constant à 95°. Elle est inflammable. La densité de sa vapeur est 2,61 d'après l'expérience et 2,512 d'après le calcul de la condensation à quatre volumes. Elle ne se solidifie pas à —94°. Elle se laisse mélanger en toutes proportions avec l'alcool éthylique, l'alcool amylique et l'éther. Le chlore et le brome exercent sur elle une action très vive accompagnée d'un dégagement de l'hydracide.

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VII, 112.

Digitized by Google

L'acide nitrique, même dilué, en est décomposé. Elle ne se combine pas avec le gaz ammoniac, et l'ammoniaque caustique est sans action sur elle. Cependant la propriété de se combiner avec l'ammoniaque, et en général avec la potasse caustique, est un des caractères principaux des corps qui appartiennent à la classe des aldéhydes, qui se détruisent dans cette réaction et donnent lieu à des sels; le butyral diffère par conséquent d'une manière évidente de ceux qui se rangent dans cette classe et ne doit pas être ajouté à leur nombre. D'après l'analyse, il contient $C^8H^{16}O^2$, composition que M. *Chancel* exprime par la formule $\dot{H}+C^8H^{14}O$, qui représente l'hydrate d'un oxyde butyrique. L'on n'a mentionné aucune expérience qui puisse porter à croire que ce corps renferme de l'eau toute formée. Il manque dans la formule 2 at. d'oxygène pour qu'elle soit celle de l'acide butyrique hydraté ; il a annoncé qu'on peut le convertir en acide butyrique hydraté sous l'influence de réactifs oxydants ; mais il a ajouté ensuite qu'il a été obligé, faute de matière, de renoncer à faire les expériences nécessaires pour le constater.

Produits de la fermentation putride. — Expériences sur la putréfaction. — M. *Helmholtz* (1) a fait quelques expériences sur la putréfaction. Il a chauffé dans un ballon des matières organiques, telles que du moût de vin, une dissolution de gélatine, des fragments de matières animales ou des morceaux de viande sous l'eau, de manière à faire disparaître par l'ébullition l'oxygène de l'air renfermé, et à détruire les œufs d'infusoires et les graines de moisissures. Pendant le refroidissement de la liqueur, l'air privé d'oxygène était remplacé par de l'air qui avait traversé préalablement un tube de verre incandescent. En contact avec de l'air de cette nature, ces matières se sont conservées huit semaines pendant l'été le plus chaud, sans présenter trace de putréfaction, bien qu'on renouvelât de temps en temps l'air par de l'air nouveau, mais qui passait préalablement au travers d'un tube de verre chauffé au rouge ; et elles se seraient conservées intactes indéfiniment. Mais dès qu'on les a exposées à de l'air qui n'avait pas été chauffé, elles ont commencé à se putréfier au bout de quelques jours. Il a conclu de cette expérience que l'air renferme quelque chose qui détermine la putréfaction et qui se détruit lorsqu'on le chauffe à une certaine température (comparez les expériences de M. *Schwann*, Rapport 1838, p. 383, éd. s.). Il a aussi introduit des matières de ce genre dans un bocal cylindrique qu'il a fermé hermétiquement par une vessie, et qu'il a chauffé ensuite à 100°, avec le contenu, pour détruire les germes de putréfaction que l'air pouvait contenir ; ensuite il a retourné ce bocal, la vessie en bas, dans un autre mélange semblable, mais auquel l'air avait libre accès. Dans cet état de choses, la masse ex-

(1) Journ. für pr. Chem., XXXI, 420.

Digitized by Google

térieure est entrée la première en putréfaction, et cette dernière s'est transmise par endosmose au travers de la vessie dans la masse contenue dans le bocal qui s'est aussi putréfiée ; mais elle est restée plus solide et a pris un aspect tout différent de celui de la masse extérieure qui était exposée à l'influence des œufs et des graines d'infusoires et de végétaux du dernier échelon de l'organisation, qui lui étaient amenés par l'air. M. *Helmholtz* en tire la conséquence que la putréfaction et la fermentation en général sont engendrées par ces œufs et ces graines ; mais que lorsqu'elles ont commencé, elles peuvent continuer à se propager sans cette influence. L'expérience de M. *Gay-Lussac*, de faire entrer en fermentation du jus de raisin privé d'air et exprimé sous une cloche remplie de mercure, au moyen d'un peu d'hydrogène et d'oxygène dégagés dans le jus à l'aide d'un courant électrique, n'a pas réussi entre les mains de M. *Helmholtz*, qui estime du reste, en s'appuyant sur sa théorie, qu'elle ne peut pas réussir.

Dans tout ceci il y a quelque chose qui, en apparence, est fort probable, et qui requiert de nouvelles et nombreuses recherches.

Barégine artificielle. — M. *Riegel* (1) a observé que de l'eau qui, pour d'autres usages, avait été de temps à autre saturée par de l'hydrogène sulfuré et abandonnée à elle-même pendant deux mois ou deux mois et demi, avait déposé un corps gélatineux blanc sale qui avait la consistance et l'aspect de l'humeur vitrée de l'œil, et dont l'analogie avec la barégine des eaux sulfureuses des Pyrénées l'a particulièrement frappé. Il l'a bien lavée avec de l'eau et l'a examinée au microscope, mais il n'a pu y découvrir trace de tissu organique ; elle n'avait ni odeur ni saveur et se réduisait par la dessiccation en masse cornée. Elle était peu ou point soluble dans l'eau froide, et en très petite quantité dans de l'eau bouillante. Elle ne fondait point sous l'influence de la chaleur ; mais à la distillation sèche elle produisait de l'hydrogène carboné, de l'acide carbonique, du gaz nitrogène et du carbonate ammonique. Elle se dissolvait dans l'hydrate potassique et en était précipitée par les acides. La dissolution de cette substance dans l'eau bouillante produisait avec l'acide sulfurique concentré et l'acide acétique un précipité blanc ; avec l'eau de Goulard, à la longue, un précipité floconneux ; avec le nitrate argentique, un précipité brun tardif, et avec l'infusion de noix de galles un précipité immédiat. Toutes ces propriétés s'accordent avec les données que l'on possède sur la barégine. Cette observation mérite d'être répétée et d'être étudiée avec soin ; car si elle est confirmée, elle est d'une haute importance théorique.

Idrialine, idryle et oxyde idrylique. — M. *Bœdecker* (2) a examiné,

(1) Jahrb. für pr. Pharm., VII, 364.

(2) Journ. für pr. Chem., XXXIII, 249, et Ann. der Chem. und Pharm., LII, 100.

Digitized by Google

sous la direction de M. *Wœhler*, la matière appelée *stupp*, qui se forme à Idria par la distillation qu'on fait subir aux minerais de mercure bitumineux, pour en retirer le mercure qui passe sous forme de globules mélangés avec le stupp. Lorsqu'on fait bouillir le stupp dans de l'alcool, on obtient une dissolution qui dépose, par le refroidissement, un corps cristallin qu'on recueille sur un filtre. On distille ensuite l'alcool de la dissolution, et l'on fait bouillir le résidu avec de l'acide acétique concentré, qui dissout un corps qui se dépose à l'état cristallin pendant le refroidissement. Ces cristaux s'obtiennent à l'état de pureté par des cristallisations réitérées dans l'alcool. On a désigné ce corps par *idryle*.

Il constitue une masse légère formée d'écailles cristallines qui présentent un chatoiement vert-jaunâtre; il n'a presque pas d'odeur ni de saveur. Il fond à 86° et se fige à 76° en masse cristalline, à fibres divergentes, et presque incolore. A une température supérieure, il sublime complétement et fournit une masse cristalline très légère composée de petites lames offrant une belle irisation. Il est insoluble dans l'eau et ne se dissout que très peu, à la température ordinaire, dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine et l'acide acétique; mais, sous l'influence de l'ébullition, il s'y dissout en grande proportion et donne des dissolutions qui, lorsqu'elles sont saturées, se prennent en masse cristalline par le refroidissement. Ces dissolutions présentent aussi une belle irisation bleue, en vertu de quelques paillettes cristallines en suspension dans la liqueur. Il se dissout dans l'acide sulfurique et donne une dissolution jaune d'or, propriété qui sert à le distinguer de l'idrialine, dont la dissolution dans l'acide sulfurique est bleue.

D'après l'analyse, l'idryle est composé de :

	Trouvé.	At.		Calculé.
Carbone. . . .	94,568	3	42	94,75
Hydrogène. . .	5,459	2	28	5,25
	100,027			

L'analyse élémentaire de l'idrialine a fourni :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . . .	91,828	42	91,990
Hydrogène. . .	5,299	28	5,094
Oxygène. . . .	2,873	1	2,916

L'idrialine est, par conséquent, un oxyde de l'idryle, $= C^{42}H^{28}O$. Jusqu'à présent, on croyait qu'elle ne contenait pas d'oxygène; il faut donc actuellement remplacer le nom d'idrialine par celui d'*oxyde idrylique*. On n'a pas réussi, par différentes expériences de réduction, à ramener l'oxyde

Digitized by Google

idrylique à l'état d'idryle. Cependant, il n'y a aucun doute que ce dernier est engendré par l'oxyde idrylique, car les minerais de mercure ne renferment point d'idryle. La dissolution de l'idryle dans l'acide sulfurique produit, lorsqu'on l'étend avec de l'eau et qu'on la sature par du carbonate plombique ou barytique, un sel soluble dans l'eau, renfermant un acide sulfurique copulé, qui est probablement le même que l'acide sulfidrialique de M. *Schrotter*.

Le stupp contient, outre l'idryle, un autre corps cristallisable que l'alcool dissout en même temps que l'idryle, mais qui se dépose par le refroidissement, tandis que l'idryle reste en dissolution. Il forme de petites lames jaunes, qui ne fondent qu'à 100°, et qui sont beaucoup moins solubles que l'idryle dans l'alcool et l'acide acétique bouillants. Il commence à sublimer avant d'entrer en fusion et produit avec l'acide sulfurique concentré une dissolution rouge-brun. Il a été analysé et a donné les résultats suivants :

Carbone	93,654
Hydrogène	5,666
	99,320

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE. INFLUENCE D'UNE TEMPÉRATURE ÉLEVÉE SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES. — M. le baron de *Reichenbach* (1) a examiné la matière amère qui se forme lorsqu'on rôtit différentes substances alimentaires, et qui contribue à donner un goût plus agréable. Il l'a appelée *assamare*, de *assare*, rôtir, griller, et *amarus*, amère. Elle peut être engendrée, soit par des matières végétales, soit par des matières animales. Quelques unes la produisent plus facilement que d'autres ; mais elle est de même nature pour toutes. La substance qu'il a employée dans ces expériences était des tranches minces de pain de froment, qu'il rôtissait à une chaleur modérée, sur une plaque de fer chaude, jusqu'à ce qu'elle devinssent d'un brun noir ; après cela, il les pilait dans un mortier chaud et les épuisait avec de l'alcool anhydre froid. Il distillait ensuite la dissolution alcoolique jaune au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, ajoutait un peu d'eau et chassait le reste de l'alcool. La dissolution aqueuse déposait au bout de quelques heures un peu de graisse, qu'il séparait par le filtre. Après cela, il la mélangeait avec du lait de chaux et chauffait presque jusqu'à l'ébullition, ce qui produisait un précipité brun. En reprenant ensuite par de petites portions d'alcool anhydre et agitant, il se formait un précipité laiteux qui ne tardait pas à s'agglutiner. Il chauffait alors le mélange, tout en l'agitant de manière à redissoudre le précipité, et continuait

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 1.

Digitized by Google

à rajouter de l'alcool de la même manière, jusqu'à ce qu'enfin le précipité cessât de se redissoudre et s'attachât fortement au verre. Laissant alors refroidir la liqueur, elle déposait une nouvelle portion de ce précipité.

Le but de cette opération était de combiner avec la chaux le sucre, l'assamare et d'autres substances dissoutes, pour obtenir des combinaisons insolubles dans l'alcool, qu'il séparait de cette manière.

Cela posé, il distillait de nouveau l'alcool, concentrait le sirop, le mélangeait derechef avec de l'alcool, qui y produisait un précipité, et continuait ce traitement jusqu'à ce que, finalement, il obtînt, par l'évaporation, un sirop qui n'était plus précipité. Il le mélangeait alors avec de l'éther tant que ce dernier en précipitait la combinaison de sucre et de chaux, qui entraînait aussi un peu d'assamare. La dissolution claire ayant été décantée, il lavait le précipité avec de l'alcool anhydre, qui dissolvait l'assamare et laissait la combinaison de sucre et de chaux. Il rajoutait ensuite la dissolution au mélange éthéré, et le soumettait à la distillation tant qu'il passait quelque chose. Le résidu était l'assamare, sous la forme d'un extrait jaune d'ambre et mou, mais qui durcissait par le refroidissement. Il n'avait pas d'odeur, et une saveur amère pure et peu désagréable. Il se ramollissait et fondait sous l'influence de la chaleur, et se prenait en masse qui se fendillait lorsqu'on le refroidissait fortement. Exposé à une trop grande chaleur, il se carbonisait facilement. Il était déliquescent à l'air et se dissolvait dans l'eau en toutes proportions. Dans l'alcool étendu, il tombait en déliquescence avant de s'y dissoudre. Il se dissolvait, ainsi que nous l'avons vu, dans l'alcool anhydre, et en était précipité par l'éther, qui y formait un magma jaune adhérent au verre. Il était insoluble dans l'éther; l'acide sulfurique concentré le noircissait, et l'acide nitrique l'oxydait. Il réduisait le métal dans des dissolutions de chlorure aurique et de nitrate argentique; mais il était sans action sur le bichromate potassique. Les sels métalliques ne produisaient pas de précipité dans ses dissolutions, pas même le sous-acétate plombique. Les alcalis, les terres alcalines, la liqueur des cailloux, l'infusion de noix de galles et la gélatine en dissolution ne produisaient aucune réaction sur lui.

Combinaisons méthyliques. Spirylate méthylique. — Dans le Rapport précédent, p. 273, nous avons vu que l'essence de *gaultheria procumbens* est presque entièrement formée de spirylate méthylique, et que nous devons cette découverte à M. *Cahours*. Il a maintenant publié les détails de ses expériences (1).

La *gaultheria procumbens* est un buisson qui croît en grande abondance à New-Jersey, où l'on distille l'essence que l'on livre au commerce sous le nom de *oil of wintergreen*, et qui est employée dans la parfumerie en

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 327.

Digitized by Google

raison de l'odeur agréable qu'elle possède. L'essence se trouve particulièrement dans les fleurs, d'où on peut l'extraire au moyen de l'alcool, ce qui prouve qu'elle n'appartient pas à la classe des essences qui ne se forment que par la distillation, comme l'essence d'amandes amères en est un exemple.

L'essence du commerce est jaune; mais elle devient incolore par la rectification. Elle contient en petite quantité une huile non oxygénée et plus volatile, dont il a déjà été question. L'essence entre en ébullition à 200°; le point d'ébullition s'élève ensuite à 222° et y reste stationnaire. Si l'on recueille séparément tout ce qui passe avant que le point d'ébullition ait atteint 222°, on obtient toute l'huile non oxygénée, et ce qui passe ensuite est du spirylate méthylique pur.

On obtient exactement la même combinaison, jouissant des mêmes propriétés et ayant la même composition, lorsqu'on distille 2 p. d'acide spirylique avec 2 p. d'alcool méthylique, et 1 p. d'acide sulfurique concentré, et qu'on sépare l'éther du produit de la distillation au moyen de chlorure calcique.

Elle a une odeur très forte et persistante, et une saveur aromatique chaude. La pesanteur spécifique en est 1,18 à 10°, et le point d'ébullition 222°. La densité de sa vapeur est 5,42 d'après l'expérience, et 5,32 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes. Elle se dissout un peu dans l'eau, et lui communique l'odeur et la saveur de l'essence. Lorsqu'on mélange cette dissolution avec quelques gouttes d'un sel ferrique, elle prend une teinte violette faible, et si l'éther s'y trouve en petits excès, la couleur devient plus foncée et très riche; cette propriété fournit un moyen facile de découvrir la présence de cet éther dans des dissolutions. L'essence se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. Elle est composée de :

	Trouvé.			
	Native.	Artificielle.	At.	Calculé.
Carbone	63,13	63,07	16	62,15
Hydrogène	5,58	5,38	16	5,26
Oxygène.	31,49	31,56	6	31,59

$= C^2H^6O + C^{14}H^{10}O^5$.

Lorsqu'on distille la combinaison native sur de la potasse caustique en excès, elle produit de l'eau qui contient de l'alcool méthylique, et le sel potassique d'un acide qu'on peut en précipiter par l'acide chlorhydrique, et qui possède les mêmes propriétés et la même composition que l'acide spirylique; réaction qui confirme complétement l'identité de l'éther natif avec l'éther artificiel. Quand on introduit de petits morceaux de potassium dans cet éther, il dégage un gaz, la masse se fige, bien qu'on la

Digitized by Google

maintienne à 100°, et au bout de quelques instants elle prend feu, malgré les précautions que l'on prend pour le prévenir, et laisse un résidu charbonneux volumineux.

A l'occasion du spirylate éthylique, j'ai dit que l'acide spirylique de cette combinaison peut saturer des bases sans se séparer de l'oxyde éthylique. Le spirylate méthylique possède la même propriété. Ces deux oxydes, en présence d'une base plus forte, qui se combine avec l'acide spirylique, jouent simplement le rôle de copule à l'égard de l'acide. Le phosphate éthylique présentait déjà un exemple connu de ce genre de combinaison, avec cette différence toutefois, que l'oxyde éthylique ne déplace pas même l'eau combinée avec l'acide phosphorique, et qu'il ne peut pas en être chassé par la potasse en excès, ce qui n'a pas lieu avec les éthers spiryliques, car l'oxyde éthylique et l'oxyde méthylique peuvent être chassés des combinaisons neutres et hydratées avec les bases par une certaine élévation de température. On pourrait presque dire que tant que la combinaison est libre, l'oxyde éthylique et l'oxyde méthylique jouent le rôle de bases; mais qu'en présence de bases inorganiques, ils se convertissent en copules, pour reprendre ensuite leur fonction primitive de base, dès qu'on enlève la base inorganique au moyen d'un acide; car les éthers spiryliques que les acides précipitent des combinaisons avec des bases inorganiques, reparaissent avec toutes leurs propriétés primitives.

M. *Cahours* désigne par *gaulthérates* les sels que forme l'acide spirylique, dans lesquels l'oxyde méthylique est la copule de l'acide; nous ne conserverons pas cette dénomination, et nous la remplacerons plutôt par *spirylométhylates*.

Le *sel potassique* s'obtient sous la forme de lames nacrées, lorsqu'on mélange une dissolution concentrée d'hydrate potassique, exempte de carbonate potassique, avec du spirylate méthylique en petit excès. On fait égoutter la masse saline, on la lave avec de l'eau à 0°, et on l'exprime dans du papier joseph. On la redissout ensuite dans de l'alcool anhydre, qui ne dissout pas le carbonate potassique qui pouvait s'y trouver, et le sel cristallise pendant l'évaporation dans le vide en aiguilles fines, qui ont l'aspect de l'amiante. Ce sel est très soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe quand il est humide, il se dégage de l'alcool méthylique, et il reste du spirylate potassique. Le sel cristallisé contient 1 at. d'eau sur 2 at. de sel.

Le *sel sodique* se comporte comme le précédent, sauf qu'il est doué d'une moins grande solubilité.

Le *sel barytique* s'obtient sous forme de précipité quand on verse l'éther goutte à goutte dans de l'eau de baryte saturée. Si l'eau de baryte est chaude, il en reste en petite quantité dans la dissolution qui la dépose

Digitized by Google

par le refroidissement en paillettes cristallines. Il renferme un atome d'eau de cristallisation.

Les sels plombique, cuivrique et mercurique se préparent par double décomposition au moyen du sel potassique.

BROMO-SPIRYLATE MÉTHYLIQUE. — L'acide spirylique dans le spirylate méthylique possède, comme nous l'avons vu pour l'acide spiryleux, p. 283, la propriété d'échanger 1 ou 2 équivalents d'hydrogène contre du brome, ce qui pourrait fournir quelques indications sur la nature de l'acide, qui dans l'acide spirylique est copulé avec l'hydrogène carboné. Je commencerai par exposer les faits, ensuite je passerai à l'explication qui me semble être pour le moment la moins invraisemblable.

Lorsqu'on verse du brome par petites portions dans du spirylate méthylique anhydre, il se dégage de l'acide bromhydrique. Dès que la masse se solidifie par le refroidissement, on cesse d'ajouter du brome. La réaction est la même que celle qui a lieu avec l'acide spiryleux. Si l'on n'a pas ajouté un excès de brome, on obtient une combinaison cristallisable, dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de brome. Dans le cas contraire, il se forme une autre combinaison cristallisable, dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de brome, mais qui est beaucoup moins soluble que la précédente, de sorte qu'on peut les séparer l'une de l'autre par la cristallisation. On lave d'abord les cristaux avec de l'alcool faible, pour enlever l'acide bromhydrique; puis on les dissout dans de l'alcool concentré et bouillant. Par le refroidissement, on obtient la combinaison bromée supérieure à l'état cristallin, et il s'en dépose encore un peu lorsqu'après avoir chassé la moitié de l'alcool on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. Dès qu'on aperçoit qu'il ne se forme plus de lamelles cristallines et brillantes, on décante la liqueur et on l'abandonne à elle-même. La combinaison inférieure cristallise peu à peu, mais lentement. On purifie les cristaux en les dissolvant dans une petite quantité d'alcool bouillant, et faisant cristalliser par refroidissement. M. *Cahours* appelle cette combinaison *salicylate de méthylène monobromé;* nous la désignerons par *bromospirylate méthylique.*

Cette combinaison cristallise en aiguilles soyeuses, qui ont une odeur éthérée particulière ; elle fond à 55° et sublime à une température supérieure, mais en éprouvant une décomposition partielle. Elle est insoluble dans l'eau, et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se combine avec des bases et produit des sels analogues à ceux du spirylate méthylique, qui, sous l'influence de la chaleur et d'un excès de potasse, dégagent de l'alcool méthylique et donnent lieu à du bromospirylate potassique. Elle se dissout à la longue dans l'ammoniaque caustique et forme une amide bromée qui se précipite, lorsqu'on sature l'ammoniaque par un

Digitized by Google

acide, en flocons blancs solubles dans l'alcool, et qui cristallisent par l'évaporation de la dissolution dans ce dernier. Mais si l'on distille la dissolution, l'excès d'ammoniaque s'échappe, et plus tard on aperçoit une masse jaune de soufre qui cristallise dans le récipient et qui est l'amide de l'acide spirylique exempt de brome, $= NH^2 + C^{14}H^{10}O^4$.

La combinaison bromée supérieure s'obtient à l'état isolé lorsqu'on traite l'éther par du brome en excès; 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de brome; mais, quel que soit l'excès de brome qu'on emploie, et même sous l'influence des rayons solaires, la substitution de l'hydrogène par le chlore ne fait pas de nouveaux progrès. M. *Cahours* appelle cette combinaison *salicylate de méthylène bibromé;* nous l'appellerons *bibromospirylate méthylique*.

On enlève l'excès de brome et l'acide bromhydrique de la même manière que pour le précédent, et on obtient cet éther à l'état cristallisé, au moyen de la dissolution dans l'alcool. Il cristallise par le refroidissement en lames brillantes et par l'évaporation spontanée en prismes qui ont une teinte jaune, tant qu'ils contiennent un excès de brome. Il fond à 100° environ et sublime à une température supérieure sans éprouver de décomposition. Il est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se comporte avec les alcalis et l'ammoniaque comme le précédent, et produit avec eux des combinaisons qui renferment 1 équivalent d'hydrogène de moins et 1 équivalent de brome de plus que le précédent.

L'analyse centésimale de ces éthers a conduit aux résultats suivants :

	1			2		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	41,78	16	41,91	31,19	16	31,36
Hydrogène . .	3,11	14	3,95	1,98	12	1,96
Brome. . . .	34,30	2	34,06	51,44	4	50,98
Oxygène . . .	20,81	6	20,98	15,39	6	15,70
	$= C^2H^6O + C^{14}H^8Br^2O^5$.			$= C^2H^2O + C^{14}H^6Br^4O^5$.		

CHLOROSPIRYLATE MÉTHYLIQUE. — Le spirylate méthylique produit avec le chlore des combinaisons correspondantes. Mais comme il y a quelques difficultés à préparer la première combinaison de manière qu'elle ne contienne pas un excès de spirylate méthylique, M. *Cahours* a plus spécialement étudié le bichlorospirylate méthylique, dans lequel l'action du chlore gazeux en excès et des rayons solaires ne parvient pas à remplacer plus de 2 équivalents d'hydrogène par du chlore.

Cette dernière combinaison se dépose de la dissolution alcoolique en longs prismes aciculaires, qui ont une teinte jaunâtre tant qu'ils contiennent

Digitized by Google

un excès de chlore, mais qui deviennent incolores par des cristallisations répétées. Elle fond à 100° environ et sublime sans s'altérer à une température supérieure. Elle est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et se comporte exactement comme la combinaison bromée à l'égard des alcalis et de l'ammoniaque. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	43,41	16	43,24
Hydrogène . . .	2,98	12	2,70
Chlore	32,15	4	32,40
Oxygène	21,46	6	21,66

$=C^2H^6O+C^{14}H^6Cl^4O^5$.

M. *Cahours* fait observer, comme une circonstance très singulière, que ni le chlore ni le brome ne substituent plus de 2 équivalents d'hydrogène, et il ajoute qu'il faut admettre, en conséquence, qu'une molécule organique doit contenir l'hydrogène dans des états différents dans lesquels il est plus ou moins disposé à se laisser remplacer.

D'après l'expérience que l'on a de la substitution plus complète de l'hydrogène par le chlore dans d'autres éthers, et en particulier dans l'acétylate éthylique, il s'était attendu ici à une plus grande extension de la substitution ; mais si l'explication que j'ai donnée dans ce qui précède, p. 284, sur la substitution de l'hydrogène par le brome dans l'acide spiryleux, repose sur une idée exacte, l'énigme est résolue.

L'acide spirylique est un acide copulé combiné avec 2 at. de $\overline{C}H$, $=C^{10}H^6O^5+2\overline{C}H$. L'acide pourrait être de l'acide pyromucique dont il possède la composition, et auquel il ressemble beaucoup par ses propriétés.

Les corps halogènes remplacent l'hydrogène ou dans l'un des atomes de la copule ou bien dans les deux, et l'élément acide de la combinaison conserve toutes ses propriétés d'acide. Cette explication montre que la conclusion de M. *Cahours* est exacte, savoir, que l'acide doit contenir l'hydrogène dans deux états différents. Elle est en outre simple et claire ; l'avenir décidera si elle est exacte.

Nitroanilate méthylique. — Lorsqu'on traite du spirylate méthylique par de l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir le vase à l'extérieur, il s'échauffe beaucoup, mais dégage fort peu de gaz et se prend en masse cristalline. Le nouveau produit est le nitro-anilate méthylique. En le faisant fondre dans l'eau bouillante, on lui enlève l'acide nitrique libre, puis on le fait cristalliser une couple de fois dans l'alcool. Il cristallise en aiguilles jaunâtres excessivement fines. Il fond entre 88° et 90° et sublime sans altération quand on prend quelques précautions. Il est insoluble dans l'eau froide, fond dans l'eau bouillante, et l'eau en dépose quelques cris-

Digitized by Google

taux par le refroidissement. Il est très soluble dans l'alcool bouillant ; la dissolution saturée se solidifie par le refroidissement. L'ammoniaque caustique ne le dissout pas, mais il se dissout dans la potasse. M. *Cahours* prétend qu'il forme des sels avec les alcalis, mais il ne les a pas examinés; par l'ébullition il en est décomposé, il se dégage de l'esprit de bois, et il se forme du nitro-anilate potassique dans la liqueur. Sous l'influence prolongée de l'acide nitrique, il se convertit d'abord en un mélange de nitro-anilate et de nitropicrate méthylique, et finalement en acide nitropicrique. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	48,63	16	48,69
Hydrogène . . .	3,60	14	3,54
Nitrogène	7,27	2	7,18
Oxygène	40,50	10	40,59

$=C^2H^6\dot{\dot{O}}\dot{\dot{N}}+C^{14}H^8O^4$.

Lorsqu'on fait digérer cet acide en vase clos avec de l'ammoniaque caustique concentrée, il se dissout à la longue ; mais il faut deux à trois semaines. La dissolution devient orange, et dépose autour des bords, par l'évaporation, une masse orange qui est soluble dans l'eau, et qui se dissout plus facilement quand cette dernière contient de l'ammoniaque libre. Si l'on sature l'ammoniaque libre par un acide, on obtient des flocons jaunes, et, si l'on opère sur une dissolution alcoolique, on obtient de petits cristaux jaunes et brillants qui subliment partiellement lorsqu'on les chauffe. Ils se dissolvent dans les alcalis, et en sont précipités sans altération par les acides. L'eau bouillante les dissout aussi, mais ils se dissolvent le mieux dans l'alcool et dans l'éther. Les sels ferriques produisent une coloration rouge-groseille dans la dissolution aqueuse. Quand on les fait bouillir avec de la potasse, ils dégagent de l'ammoniaque et donnent naissance à du nitro-anilate potassique. Ils sont composés de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	45,90	14	46,15
Hydrogène . . .	3.44	12	3,29
Nitrogène	15,31	4	15,38
Oxygène.	35,35	8	35,18

$=\dot{N}H^4\dot{\dot{N}}+C^{14}H^8O^4$, et présenteraient le premier exemple de l'amide de l'acide nitrique, bien qu'elle soit copulée dans ce cas-ci.

Spirylate méthylique et bases alcalines fixes. — Lorsqu'on distille le spirylate méthylique sur de la baryte caustique, il donne naissance à

Digitized by Google

une huile volatile identique avec l'anisol, dont nous reparlerons plus bas à l'occasion de la distillation sèche des anisates.

SUCCINATE METHYLIQUE. — M. *Fehling* (1) a préparé le succinate méthylique en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution chaude d'acide succinique dans l'esprit de bois.

Il cristallise à une température inférieure à + 16°. Il fond à 20° et se refroidit ensuite jusqu'à + 16° avant de se solidifier. La pesanteur spécifique en est 1,1179; il bout à 198°. La densité de sa vapeur est 5,24 d'après l'expérience, et 5,077 d'après le calcul de la condensation à 2 volumes. Il est presque insoluble dans l'eau, mais il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

D'après l'analyse il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	49,51	6	49,79
Hydrogène . . .	6,75	10	6,77
Oxygène	43,74	4	43,44

$=C^2H^6O+C^4H^4O^3$

NAPHTALINE, PRODUITS DE MÉTAMORPHOSES. — Dans le Rapport de 1836, nous avons vu que lorsqu'on soumet le chlorure naphtalique à la distillation avec une dissolution concentrée de potasse, 2 at. de chlorure donnent lieu à 1 at. de chlorure potassique, à 1 at. d'eau et 3 at. d'un nouveau corps, $C^{20}H^{14}Cl$, qui est une huile volatile à laquelle M. *Laurent* a donné le nom de chloronaphtalase. M. *Zinin* (2) a fait de nouvelles expériences sur ce corps. Il a trouvé que lorsqu'on le chauffe avec deux volumes d'acide sulfurique concentré dans un bain d'huile à une température voisine de 140°, il se combine avec lui et produit un liquide brunâtre et transparent, qui est un acide dithyonique copulé. Cette combinaison reste transparente après le refroidissement; mais si l'on ajoute une très petite quantité d'eau, il se fige et forme un corps blanc butyreux, qu'on peut délivrer de la majeure partie de l'acide sulfurique en excès en l'étendant sur une brique sèche. La masse blanche qui reste sur la brique est soluble dans l'eau et dans l'alcool; elle fond facilement et se réduit en un liquide brunâtre qui se décompose à une température supérieure en répandant l'odeur de la naphtaline. Elle a une saveur amère acidulée et astringente.

Cet acide donne avec la baryte un sel peu soluble dans l'eau et qui cristallise en aiguilles microscopiques d'un blanc mat. Ce sel a été séché à 150° et analysé; voici les résultats que cette analyse a fournis, C=75,0 :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 195.
(2) Journ. für pr. Chemie, XXXIII, 36.

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	38,77	20	38,69
Hydrogène . . .	2,13	12	1,93
Chlore	11,18	2	11,41
Soufre	10,31	2	10,37
Oxygène	11,95	5	10,92
Baryte	25,66	1	25,68

$= \dot{B}a\,\dddot{S} + C^{20}H^{12}Cl^{2}$.

Le *sel potassique* de cet acide est peu soluble dans l'eau et dans l'alcool et s'obtient sous la forme d'une poudre d'un blanc mat. Le *sel ammonique* au contraire est très soluble et incristallisable. Il produit avec le sulfate ferreux un précipité caillebotté blanc, avec le nitrate plombique un précipité blanc pulvérulent très peu soluble dans l'eau, et avec le nitrate argentique un précipité caillebotté. Avec l'oxyde cuivrique cet acide produit un sel bleuâtre soluble.

M. *Zinin* en soumettant la chloronaphtalèse, $C^{20}H^{12}Cl^{2}$, de M. *Laurent* au même traitement, a obtenu un autre acide dithyonique copulé possédant les mêmes propriétés que le précéent et dont le sel barytique était composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	34,92	20	34,82
Hydrogène. . . .	1 49	10	1,45
Chlore	20,57	4	20,55
Soufre	9,59	2	9,34
Oxygène.	11,36	5	11,63
Baryte	22,07	1	22,21

$= \dot{B}a\,\dddot{S} + C^{20}H^{10}Cl^{2}$.

Les sels potassique et barytique de cet acide sont peu solubles et forment des aiguilles blanches, fines et soyeuses. Le sel ammonique est très soluble. Le sel argentique est peu soluble et cristallise en lames brillantes. Ces acides n'ont pas été désignés par des noms particuliers. Ils sont engendrés par la combinaison chlorée dont 1 équivalent d'hydrogène s'oxyde aux dépens de l'acide sulfurique, qui est ramené à l'état d'acide dithyonique ; ce qui porte à croire que la série de chlorures à radicaux composés, auxquels les combinaisons chlorées de la naphtaline donnent naissance dans différentes circonstances, produirait des acides dithyoniques copulés d'une nature analogue.

Produits de la distillation de l'acide quinique. — Dans le Rapport 1843, p. 200, j'ai rendu compte brièvement de quelques expériences

Digitized by Google

de M. *Wœhler* sur les produits de métamorphoses du quinone. Depuis lors il a publié de nouveaux détails sur ses recherches (1).

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à la distillation sèche il commence, à 280°, à bouillir d'une manière permanente, devient successivement jaune et brun, et dégage de l'eau et un gaz qui brûle avec une flamme bleu pâle. Plus tard on aperçoit dans le col de la cornue un sublimé jaune qui se dépose en longues aiguilles qui ne tardent pas à fondre et à couler en filets oléagineux dans le récipient, où ils se figent, et produisent une masse transparente grenue et jaune pâle. Le résidu dans la cornue devient finalement noir et se tuméfie considérablement, de sorte qu'on ne peut pas continuer la distillation sans que la masse déborde. Le produit de la distillation contient de l'acide benzoïque, de l'acide spiryleux, de l'acide carbolique (acide phénique ou phénylique de M. *Laurent*), de la benzole, et comme produit principal, un corps cristallisé incolore et inconnu auparavant, que M. *Wœhler* a appelé *hydroquinone incolore.*

Quand on fait bouillir le produit de la distillation dans de l'eau, il reste une masse goudronneuse qu'on sépare par le filtre. La dissolution dépose de l'acide benzoïque qui cristallise par le refroidissement, et que l'on a reconnu soit à ses propriétés, soit à sa composition, au moyen de l'analyse par combustion. L'eau-mère a une odeur d'empyreume et une saveur douceâtre; on l'a soumise à la distillation tant que le produit qui passait était laiteux et avait une saveur à la fois douce et brûlante. Peu à peu il a déposé une huile; on l'a mélangé ensuite avec de l'hydrate potassique qui dissolvait la majeure partie de l'huile, puis on l'a distillé tant que l'eau qui passait à la distillation entraînait avec elle une huile volatile. Cette huile était de la benzole.

En saturant la dissolution potassique dans la cornue par de l'acide sulfurique, elle est devenue laiteuse et a donné à la distillation un produit laiteux qui devenait transparent sous l'influence de la chaleur. L'acétate plombique y a produit un précipité caillebotté jaune pâle, formé d'un mélange de carbonate plombique et de spirylite plombique, qui était la cause de la couleur jaune. La liqueur filtrée a ensuite produit avec l'ammoniaque un précipité incolore de carbolate plombique basique.

Le résidu qui est resté dans la cornue après la distillation de ces huiles a déposé un peu d'acide benzoïque par le refroidissement. La liqueur ayant été décantée s'est troublée lorsqu'on l'a mélangée avec de l'eau et a déposé une masse butyreuse brune, qu'on a recueillie sur un filtre, et l'on a obtenu ensuite, par l'évaporation de la liqueur claire, de grands prismes d'hydroquinone incolore, qu'on a purifiés par de nouvelles cristallisations.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 145.

Digitized by Google

Quinone. — L'étude de ce corps exige la connaissance préalable de la quinone, dont M. *Wœhler* a fait connaître, dans ce but, la préparation d'une manière plus exacte. On mélange 1 p. d'acide quinique avec 4 p. d'hyperoxyde manganique et 1 p. d'acide sulfurique, étendu préalablement de la moitié de son poids d'eau; le vase dans lequel on opère doit être suffisamment grand, pour éviter le débordement de la masse, qui boursoufle beaucoup. Il ne faut pas employer à la fois plus de 100 gr. d'acide quinique; l'on peut aussi employer du quinate calcique d'une pureté moins parfaite, pourvu que l'on prenne de l'acide sulfurique en proportion. Cela posé, on place quelques charbons sous la cornue, et dès que la réaction a commencé on les retire, attendu que la masse développe par elle-même assez de chaleur. On fait passer le produit de la distillation au travers d'un long tube dans un ballon que l'on refroidit fortement, ainsi que le tube. La quinone cristallise, pour la plus grande partie, dans le tube, et l'on obtient dans le ballon une dissolution de quinone dans de l'eau et de l'acide formique libre.

On se sert ensuite de ce liquide pour détacher les cristaux du tube, on les recueille sur un filtre, où on les lave avec de l'eau froide, et on les fait sécher dans le vide sur du chlorure calcique.

Voici les détails que M. *Wœhler* a ajoutés aux données de M. *Wosskresensky* sur ce corps : il a une tendance à affecter la forme cristalline, qui surpasse celle de tout autre corps; quand on le sublime, même en petite quantité, il produit souvent des cristaux d'un pouce de longueur, transparents et jaunes. Il fond facilement, et cristallise par le refroidissement. L'eau bouillante en dissout une grande quantité et donne une dissolution orange qui le dépose, par le refroidissement, en grands prismes qui sont moins transparents et d'une couleur jaune moins pure que les prismes sublimés. Cela vient de la facilité avec laquelle la quinone se décompose dans ses dissolutions. Elle se convertit effectivement peu à peu en un corps brun-noir analogue à l'humine. La dissolution de quinone produit sur la peau une tache noire indélébile. Elle est si volatile qu'elle sublime d'un côté du flacon sur l'autre, comme le camphre. L'odeur en est forte, irrite les yeux et le nez, et laisse dans le nez la même sensation que l'iode.

M. *Wosskresensky* l'avait trouvée composée de C^3H^2O; mais toutes les analyses ont donné plus de carbone que cette formule n'en suppose; car, d'après le calcul, en faisant usage des poids atomiques corrigés, elle ne correspond qu'à 66,7 p. 100 de carbone. L'analyse de M. *Wœhler* s'accorde parfaitement avec celle de M. *Wosskresensky*, et a fourni, d'après les poids atomiques corrigés :

Digitized by Google

	Trouvé.		At.	Calculé.
	M. *Wosskress.*	M. *Wœhler.*		
Carbone	67,09	67,37	25	67,61
Hydrogène	3,70	3,70	16	3,59
Oxygène	29,21	28,93	8	28,80

$= C^{25}H^{16}O^{8}$, ce qui prouve que la composition n'en est pas aussi simple que M. *Wosskresensky* l'avait supposé.

Hydroquinone incolore. — La quinone donne naissance à l'hydroquinone incolore, en se combinant avec de l'hydrogène, de la même manière que l'oxyde indéneux (bleu d'indigo) se convertit en oxyde isaténeux (indigo réduit) en empruntant de l'hydrogène à d'autres corps.

Cette combinaison se forme lorsqu'on verse de l'acide iodhydrique dans une dissolution concentrée de quinone, ou bien lorsqu'on y fait passer un courant d'hydrogène telluré. Dans le premier cas, il y a de l'iode mis en liberté; dans le second, du tellure, et dans les deux cas on obtient, par l'évaporation, de l'hydroquinone cristallisée. L'hydrogène phosphoré et l'hydrogène arséniqué ne produisent pas de réaction. Une méthode moins dispendieuse de la préparer est de faire passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution de quinone, contenant en outre de la quinone en suspension, jusqu'à ce que la dissolution soit décolorée et que toute la quinone soit dissoute. L'acide sulfureux se combine avec l'oxygène de l'eau, et l'hydrogène de cette dernière se porte sur la quinone. Par l'évaporation l'hydroquinone cristallise dans une liqueur qui est acide, par la présence d'acide sulfurique. L'acide sulfurique n'exerce pas d'action sur elle; mais rien n'est plus facile que d'enlever l'acide libre avant l'évaporation, au moyen de carbonate barytique pulvérisé. Le gaz acide sulfureux sec est sans action sur la quinone solide.

L'hydroquinone incolore cristallise en prismes hexagones réguliers, terminés par une face oblique, et transparents. Elle n'a pas d'odeur, mais une saveur douceâtre. Elle fond facilement, et cristallise par le refroidissement. Lorsqu'on essaie de la sublimer dans un tube, elle grimpe le long du verre; mais entre deux capsules, elle sublime en lames brillantes analogues à l'acide benzoïque. Quand on la chauffe trop fortement, elle se décompose en quinone et hydroquinone verte.

Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, et encore plus à chaud. Lorsqu'on mélange la dissolution avec de l'ammoniaque, elle se colore immédiatement du haut en bas en rouge brun, et laisse après l'évaporation une matière analogue à l'humine. L'acétate plombique ne produit pas de précipité dans la dissolution d'hydroquinone; mais une addition d'ammoniaque précipite une combinaison en flocons volumineux, qui ne tar-

Digitized by Google

dent pas à se réduire en une poudre vert-jaunâtre, qui ne présente pas trace de cristallisation au microscope, mais paraît être formée de petites boules transparentes. La combinaison plombique se décompose à l'air par la dessiccation ; elle répand l'odeur de la quinone, devient brune et laisse une matière analogue à l'humine, quand on en sépare l'oxyde plombique au moyen de l'acide nitrique. Lorsqu'on arrose le précipité plombique avec du nitrate argentique, il réduit l'argent à l'état de paillettes métalliques. L'acétate cuivrique communique une couleur jaune safran à la dissolution de l'hydroquinone, et si l'on porte le mélange à l'ébullition, il précipite de l'oxyde cuivreux, et dégage de la quinone qui passe avec les vapeurs d'eau. D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	66,02	25	66,41
Hydrogène . . .	5,51	24	5,30
Oxygène	28,47	8	22,29

Elle renferme par conséquent 4 équivalents d'hydrogène de plus que la quinone, sur le même nombre d'atomes de carbone et d'oxygène.

QUINHYDRONE, HYDROQUINONE VERTE. — L'*hydroquinone verte*, que j'appellerai *quinhydrone*, pour ne pas distinguer ces deux corps simplement par la couleur, est une combinaison de quinone avec 2 équivalents d'hydrogène seulement, et s'obtient en enlevant à la précédente 2 équivalents d'hydrogène. On peut aussi la préparer au moyen de la quinone, ainsi que nous le verrons plus bas. Dans les deux cas, la dissolution prend momentanément une couleur rouge-noirâtre, et se remplit immédiatement après de superbes prismes verts doués de l'éclat métallique, et qui peuvent atteindre la longueur d'un pouce, lors même que l'on opère sur de petites quantités. Toutefois il est nécessaire que la dissolution soit d'une certaine concentration; car si elle est trop étendue, il ne se forme pas de cristaux, mais elle se décompose et dégage l'odeur de la quinone. On recueille les cristaux sur un filtre, où on les lave, puis on les fait sécher.

La meilleure manière de la préparer, est de mélanger une dissolution d'hydroquinone avec du chlorure ferrique, qui en est ramené à l'état de chlorure ferreux, et qui précipite la quinhydrone. Mais elle se forme aussi en y faisant passer un courant de chlore ou en y versant de l'acide nitrique ou du nitrate argentique ; dans ce dernier cas, elle est mélangée avec de l'argent métallique. On peut aussi l'obtenir au moyen du bichromate potassique, et alors elle est mélangée avec de l'oxyde chromique. L'éponge de platine et le charbon animal que l'on humecte avec une dissolution d'hydroquinone, et qu'on expose ainsi à l'air, déterminent l'oxydation de l'hydrogène, et donnent lieu à la combinaison verte.

Digitized by Google

Pour la préparer au moyen de la quinone, on mélange une dissolution saturée de cette dernière avec une dissolution saturée d'acide sulfureux, en quantité insuffisante pour convertir toute la quinone. L'acide sulfureux se suroxyde, passe à l'état d'acide sulfurique, et la quinone se combine avec l'hydrogène, et se précipite en cristaux verts, qu'un excès d'acide sulfureux dissoudrait et convertirait en hydroquinone incolore. La dissolution de quinone qui contient de l'acide formique, et qu'on obtient dans la préparation de la quinone, convient particulièrement bien pour cette opération. On peut encore préparer la quinhydrone, en traitant cette dissolution par un sel ferreux ou un sel stanneux, qui s'oxydent aux dépens de l'eau et fournissent ainsi de l'hydrogène à la quinone, qui s'en empare ; ou bien en faisant passer un courant électrique dans une dissolution de quinone acidulée par un peu d'acide sulfurique, pour la rendre conductrice.

La manière la plus remarquable de la préparer est de mélanger une dissolution de quinone avec une dissolution d'hydroquinone ; cette dernière enlève à la quinone la moitié de l'hydrogène, et l'on obtient des cristaux verts, sans qu'il se forme d'autres produits accessoires. La quinone se convertit d'une manière analogue en quinhydrone, aux dépens de l'alloxantine, qui en est transformée en alloxane.

La quinhydrone est un des plus beaux corps que la chimie organique ait produits. Elle ressemble, quant à la couleur et à l'éclat, aux plumes de colibri ou aux ailes du scarabée. Les cristaux sont étroits, mais souvent très longs. Les plus minces, vus au microscope, paraissent rouges par transmission. Ils ont une odeur de quinone faible, et une saveur piquante. Ils fondent facilement, et se réduisent en un liquide brun qui sublime en partie en lames vertes, et dont l'autre partie se décompose et régénère la quinone. Ils sont peu solubles dans l'eau froide, mais se dissolvent assez bien à chaud, et donnent une dissolution brune qui les dépose de nouveau par le refroidissement. Cette dissolution ne supporte pas une ébullition prolongée sans se décomposer; les vapeurs d'eau qui passent à la distillation entraînent de la quinone, et il reste une dissolution brun-rouge qui contient beaucoup d'hydroquinone, et de plus un autre produit de distillation qui est probablement le même qui se forme par la distillation de l'acide quinique, et qui se précipite sous la forme d'une masse butyreuse, lorsqu'on étend la dissolution avec de l'eau. La quinhydrone se dissout dans l'alcool et dans l'éther, et donne des dissolutions jaunes qui la déposent à l'état cristallin par l'évaporation. Avec l'ammoniaque, elle produit une dissolution vert foncé qui, au contact de l'air, devient immédiatement brune, et éprouve la même modification que la quinone par l'ammoniaque.

La dissolution alcoolique n'est pas précipitée par l'acétate plombique ;

Digitized by Google

mais si l'on ajoute de l'ammoniaque, il s'y produit un précipité jaune-verdâtre vif, qui devient rapidement gris sale à l'air. Le nitrate argentique ne la précipite pas non plus; mais l'ammoniaque en sépare ensuite de l'argent métallique. L'acide sulfureux liquide dissout la quinhydrone et la convertit en hydroquinone; mais ni l'acide iodhydrique ni l'acide tellurhydrique ne convertissent la quinhydrone en hydroquinone.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	66,32	25	67,00
Hydrogène. . . .	4,64	20	4,45
Oxygène	29,04	8	28,55

Bien que cette analyse ait fourni trop peu de carbone pour cette formule, on ne peut pas en calculer une autre également probable, et le passage de l'un de ces trois corps dans l'autre prouve clairement que l'hydrogène est le seul élément dont la quantité relative éprouve un changement.

Chloroquinhydrone. — La quinone prend immédiatement une couleur vert-noirâtre quand on l'arrose avec de l'acide chlorhydrique; peu à peu elle s'y dissout et donne une dissolution brun-rouge, qui devient incolore lorsque la réaction est achevée. Après l'évaporation, on obtient une masse cristallisée rayonnée que M. *Wœhler* a appelée *chlorhydroquinone*, mais que nous devons désigner par chloroquinhydrone, d'après la modification que nous avons faite dans la nomenclature de ces corps. Cette nouvelle combinaison s'altère si facilement, qu'on a assez de peine à se la procurer parfaitement incolore et sans teinte brune.

La chloroquinhydrone forme des faisceaux de prismes incolores qui ont une odeur faible, une saveur douceâtre et brûlante, qui fondent facilement et se prennent en masse cristalline par le refroidissement. Elle sublime en lames blanches et brillantes, mais en éprouvant une décomposition partielle, et laisse un résidu de charbon; la même altération a lieu lorsqu'on opère la sublimation dans une atmosphère d'acide carbonique. Elle est très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, et se liquéfie déjà quand elle vient en contact avec des vapeurs d'éther. Lorsqu'on mélange la dissolution aqueuse avec du nitrate argentique, l'argent se réduit immédiatement à l'état métallique, et la dissolution répand l'odeur de quinone. Le chlorure ferrique communique à sa dissolution une couleur rouge-brun foncé; elle se trouble et dépose des gouttes oléagineuses rouge-brun foncé, qui se convertissent, au bout de peu de temps, en prismes vert-noirâtre. Avec l'ammoniaque, elle produit une dissolution

Digitized by Google

bleu foncé qui ne tarde pas à passer successivement au vert, au jaune, et enfin au brun-rouge.

D'après l'analyse, elle renferme :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	50,42	25	50,92
Hydrogène . . .	3,60	20	3,38
Chlore	23,82	4	24,00
Oxygène	22,16	8	21,70

Le carbone, l'hydrogène et l'oxygène s'y trouvent exactement dans les mêmes proportions que dans la quinhydrone, mais elle contient 2 équivalents de chlore de plus.

Avec l'acide iodhydrique, il se forme une iodoquinhydrone correspondante, pourvu qu'on n'emploie pas un excès d'acide iodhydrique.

SULFHYDROQUINONE. — De même que l'acide chlorhydrique se combine de toutes pièces avec la quinone, cette dernière se combine aussi avec les éléments de l'acide sulfhydrique, et donne lieu à des combinaisons que M. *Wœhler* désigne par *sulfhydroquinone*. Il est assez difficile de les séparer complétement l'une de l'autre.

La *sulfhydroquinone brune* s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution aqueuse de quinone. La première bulle colore déjà la dissolution en rouge, et il ne tarde pas à se former un précipité floconneux brun abondant, qu'on filtre tout de suite, qu'on lave et qu'on sèche. La quinone sèche n'éprouve pas d'altération par le gaz. La nouvelle combinaison est une masse pulvérulente, amorphe, d'un brun foncé, qui est inodore et insipide. Elle fond facilement et brûle en dégageant de l'acide sulfureux. L'alcool la dissout facilement, et donne une dissolution orange foncé qui, après l'évaporation, la reproduit à l'état amorphe, brillante et transparente.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone.	53,08	52,55	25	53,35
Hydrogène	3,39	4,05	22	3,98
Soufre	21,12	—	4	22,86
Oxygène	22,41	—	7	19,90

Si elle est composée comme l'indique la formule, elle résulte de la réaction de 1 at. de quinone sur 4 at d'hydrogène sulfuré, dont trois se sont combinés avec la quinone, tandis que l'hydrogène du quatrième s'est emparé d'un atome d'oxygène de la quinone pour former de l'eau, et que le soufre s'est porté avec les autres atomes sur la quinone.

La *sulfhydroquinone jaune* s'obtient en faisant passer de l'hydrogène

Digitized by Google

sulfuré jusqu'à refus complet dans la dissolution de la précédente et plus facilement, si l'on chauffe en même temps la dissolution à 60°. Cette dernière ne tarde pas à devenir jaune, et à présenter l'aspect du lait de soufre; elle ne devient pas claire par la filtration. Quand on examine le précipité au microscope, il paraît composé de petites boules qui sont dans un mouvement continuel (le mouvement moléculaire de M. *Brown*, semblable à celui que présente une dissolution faible de gomme-gutte); mais dès qu'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, il se coagule, et peut alors être filtré. Après les lavages et la dessiccation, il forme une poudre jaune faiblement grisâtre. Il fond à 100°, et se prend, par le refroidissement, en masse brune, amorphe. Il est un peu soluble dans l'eau bouillante, et produit une dissolution qui devient laiteuse par le refroidissement; quand on l'évapore, elle se décompose en un corps sulfuré verdâtre, qui se précipite, et hydroquinone qui reste en dissolution dans la liqueur. Il se dissout complétement dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique, et produit des dissolutions oranges, qui le laissent à l'état amorphe après l'évaporation. Lorsqu'on mélange la dissolution aqueuse de ce corps avec une dissolution de quinone, il se forme un précipité qui est la combinaison précédente.

La sulfhydroquinone jaune se forme aussi lorsqu'on traite la quinone par du sufhydrate ammonique incolore. Le mélange s'échauffe, et la quinone se convertit en une masse jaune, qui se dissout dans de l'eau chaude privée d'air, et donne une dissolution orange, d'où elle est précipitée par l'acide chlorhydrique. Elle peut aussi être préparée en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans de l'eau qui tient de la quinhydrone en suspension.

L'analyse centésimale de cette substance a fourni :

	Trouvé.		At.	Calculé.
Carbone	49,18	49,85	25	50,30
Hydrogène	4,37	3,60	24	4,01
Oxygène	18,36	21,03	7	18,75
Soufre	28,09	25.52	5	26,94

Elle résulte de la combinaison de 1 at. de quinone avec 5 at. de sulfide hydrique, dont un des atomes s'est décomposé et a formé de l'eau.

Lorsqu'on mélange une dissolution de ce corps avec du chlorure ferrique, ou bien si l'on y fait passer un courant de chlore pendant un certain temps, il s'y forme un précipité floconneux brun qui renferme du chlore, et qui par la dessiccation se réduit en poudre brun clair, amorphe, très fusible et soluble dans l'alcool, avec lequel elle produit une dissolution orange qui la dépose de nouveau à l'état amorphe par l'évaporation. Elle contient 20 p. 100 de soufre. M. *Wœhler* l'a appelée *chlorosulfoquinone*.

Digitized by Google

Si l'on continue plus longtemps à faire passer du chlore dans la dissolution, le précipité devient orange, comme le précipité de sulfure antimonique produit par l'hydrogène sulfuré, et n'est pas altéré par un excès de chlore. Il se dissout dans l'eau et lui communique une couleur brun-jaunâtre : la dissolution rougit le papier de tournesol, mais ne contient pas d'acide sulfurique. Avec l'alcool il produit une dissolution jaune qui le dépose à l'état amorphe. Quand on le chauffe, il fond et se décompose en répandant une odeur semblable à celle de certaines combinaisons organiques chlorées. La composition centésimale à laquelle l'analyse a conduit ne s'accorde bien avec aucune formule. Voici celle que M. *Wœhler* a exposée comme se rapprochant le plus de l'analyse :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	47,26	25	46,94
Hydrogène . . .	1,83	12	1,87
Soufre	18,28	4	20,11
Chlore	8,92	2	11,06
Oxygène	23,71	8	22,02

M. *Wœhler* a montré, en outre, que lorsqu'on calcule l'analyse de la chloroquinone de M. *Wosskresensky*, en faisant usage des poids atomiques corrigés, on est conduit à la formule : $C^{25}H^{4}Cl^{12}O^{8}$.

Voici les produits de métamorphoses que nous connaissons maintenant :

Quinone	$C^{25}H^{16}O^{8}$
Quinhydrone.	$C^{25}H^{20}O^{8}$
Hydroquinone	$C^{25}H^{24}O^{8}$
Chloroquinhydrone.	$C^{25}H^{20}O^{8}Cl^{4}$
Chloroquinone.	$C^{25}H^{4}O^{8}Cl^{12}$
Sulfhydroquinone brune . . .	$C^{25}H^{22}O^{7}S^{4}$
Sulfhydroquinone jaune . . .	$C^{25}H^{24}O^{7}S^{5}$.

M. *Wœhler* a exprimé l'opinion bien fondée que l'hydrogène qui est venu s'ajouter dans la quinhydrone et dans l'hydroquinone ne forme pas des combinaisons hydrogénées de la même nature que les hydracides, et il considère les trois premiers corps comme des oxydes des radicaux $C^{25}H^{16}$, $C^{25}H^{20}$ et $C^{25}H^{24}$.

Il n'est pas encore temps de chercher des formules rationnelles pour ces combinaisons, à moins de le faire d'après les principes de la métalepsie pure, suivant lesquels on appelle types le nombre des atomes, et où, dans un même nombre d'atomes, c'est-à-dire dans le même type, l'un des atomes élémentaires peut jouer le rôle d'un autre, ou bien où, lorsque le nombre d'atomes n'est pas le même, on réunit plusieurs atomes élémen-

Digitized by Google

taires en un seul atome composé, qui fonctionne comme un atome simple et joue le même rôle qu'un corps simple. Mais cette manière de se tirer d'embarras au moyen de théories toutes d'imagination restera dans l'histoire de la science comme une des nombreuses erreurs auxquelles les idées théoriques ont donné lieu : aussi M. *Wœhler* n'a-t-il point essayé de faire usage de cette théorie.

Malgré cela, il convient peut-être d'approfondir un peu ce sujet. Nous savons maintenant qu'un grand nombre de corps organiques, qui paraissent ne contenir qu'un seul corps, sont cependant composés de deux ou plusieurs corps, toutefois pas de manière que l'un d'eux puisse être échangé contre un autre, mais de telle façon que, si l'on réussit à détruire ou à modifier l'un d'eux, l'autre soit mis en liberté et soit reconnaissable. Ce genre de combinaison est exactement le même que celui qui existe entre un acide et sa copule, et nous pouvons en conclure qu'il existe des combinaisons copulées dans lesquelles aucun des deux éléments ne possède des propriétés électro-négatives ou électro-positives bien prononcées; mais nous ne possédons aucune méthode directe pour découvrir quand ce cas se présente. Dans ce qui précède, nous avons vu des exemples d'acides dans lesquels l'hydrogène de la copule, selon toute probabilité, se laissait remplacer par du chlore, tandis qu'il restait invariable dans l'acide. Je ne citerai, entre autres, qu'un seul exemple, celui des acides dithyoniques copulés de M. *Kolbe*, pour lesquels cet échange est démontré d'une manière positive. Il paraîtrait, d'après cela, qu'il serait possible, au moyen de la substitution de l'hydrogène par le chlore, de découvrir dans beaucoup de cas, bien que certainement pas dans tous, si une combinaison est copulée, parce que, dans ce cas, l'hydrogène de la copule sera substitué par le chlore, tandis que celui de l'autre corps combiné avec elle ne le sera pas. Toutefois la seule conclusion qu'on en puisse tirer est que la copule existe; mais il sera rarement possible d'en déduire une opinion sur la composition de la copule. Si l'on applique ces probabilités, car il faut se garder de les considérer autrement dans l'état actuel des choses, à la quinone, il résulte de la composition de la chloroquinone que la quinone doit contenir une copule renfermant 12 at. d'hydrogène; mais il est impossible d'en conclure le nombre d'atomes de carbone qui s'y trouvent. La composition de la chloroquinhydrone porte à croire que ce nombre d'atomes d'hydrogène doit être divisé en trois atomes, dont l'un, dans la chloroquinhydrone, est remplacé par la combinaison chlorée correspondante. Le nombre d'atomes d'hydrogène qui, avec la quinone, concourent à former la quinhydrone, semblent prouver que cet hydrogène qui entre dans la combinaison de la quinone ne fait pas partie de la copule, mais bien, ainsi que M. *Wœhler* l'a supposé, du radical du corps oxydé, ainsi que le montre aussi la comparaison de l'oxyde indéneux avec l'oxyde isaténeux,

Digitized by Google

dont le premier passe à l'état du second, en vertu d'un surcroît d'hydrogène dans le radical.

Quant au corps oxydé dans la quinone, la réaction de l'hydrogène sulfuré semble indiquer qu'il renferme un oxyde à 7 at. d'oxygène, et un autre oxyde avec 1 at. d'oxygène, dans lequel l'oxygène est échangé par l'hydrogène sulfuré contre du soufre, et qu'au fur et à mesure que l'un ou les deux radicaux se combinent avec plus d'hydrogène, ce sulfure renferme 4 ou 5 at. de soufre. Au reste, ces réactions peuvent se passer d'une manière toute différente, et les considérations que nous venons d'exposer ont simplement pour but de montrer jusqu'à quel point il est impossible actuellement d'arriver à déterminer la composition rationnelle de ces corps, et qu'il faut nécessairement se contenter de la composition empirique. J'espère que l'on trouvera une fois le mot de l'énigme des substitutions, et que le véritable état des choses se présentera à découvert à nos yeux.

Préparation du chloranile. — M. *Hofmann* (1) a exposé plusieurs nouvelles préparations différentes du chloranile, ce corps si intéressant par sa composition, qui a été découvert par M. *Erdmann* (Rapport 1841, p. 176), qui est composé de $C^6Cl^4O^2$ ou de $C^3Cl^2 + C^3O^2$, et qui, sous l'influence de la potasse, échange 1 équivalent de chlore contre 1 at. d'oxygène, et se convertit en un acide formé de $C^6Cl^2O^3$ (qui peut être $C^2Cl^2 + C^4O^3$, c'est-à-dire de l'acide mellitique copulé avec un sous-chlorure carbonique, ou $C^2Cl = CO^3$, c'est-à-dire de l'acide oxalique copulé avec un chlorure de carbone encore inférieur, ce qu'on ne peut naturellement pas décider). L'acide a aussi été découvert par M. *Erdmann* et produit des sels rouge-violacé.

M. *Hofmann* a suivi l'indication de M. *Fritzsche* pour préparer le chloranile au moyen de l'anile, que l'on traite par l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute, par petites portions, du chlorate potassique pulvérisé, et il a attiré l'attention d'une manière générale sur le mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate potassique, qui est un moyen puissant pour produire, par l'oxydation, des métamorphoses dans des corps organiques.

M. *Hofmann* a trouvé qu'on obtient du chloranile : 1° en faisant bouillir du goudron de houille avec de l'eau, qui dissout l'anile et l'acide phénylique (acide carbolique de M. *Runge*), et en traitant la dissolution bouillante par de l'acide chlorhydrique et du chlorate potassique. On ajoute d'abord l'acide chlorhydrique à la dissolution bouillante, et ensuite le chlorate potassique par petites portions. Le chloranile se forme peu à peu et se précipite en écailles cristallines jaunes.

2° En arrosant de l'acide phénylique ($C^{12}H^{12}O^2$), dans une capsule de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 52.

Digitized by Google

porcelaine, avec de l'acide chlorhydrique, et en ajoutant de temps en temps quelques écailles de chlorate potassique. La réaction est très vive : l'acide phénylique huileux s'épaissit, devient brun-rouge et se convertit peu à peu en une masse d'écailles cristallines qui sont le chloranile. L'opération est lente ; mais, quoiqu'on puisse l'accélérer au moyen d'une légère chaleur, il ne faut pas le faire avant d'approcher de la fin de la réaction, parce qu'il peut facilement en résulter des explosions occasionnées par l'oxyde chlorique qui se dégage. L'opération chemine plus rapidement lorsqu'on emploie une dissolution alcoolique d'acide phénylique ; mais elle exige alors plus de chlorate potassique, qui convertit l'alcool en acide acétique et qui rend les explosions plus fréquentes et plus violentes. En raison de ces explosions, il faut toujours opérer dans une capsule ouverte.

ACIDE CHLORINDOPTÉNIQUE, COMME PRODUIT ACCESSOIRE DE LA PRÉPARATION DU CHLORANILE. — La formation du chloranile, lorsqu'on emploie de l'acide phénylique pour le préparer, est accompagnée d'un autre corps qui se forme avant le chloranile et qui reste mélangé avec lui, si l'on arrête l'opération avant que toute la masse soit convertie en chloranile. On obtient une masse visqueuse rouge, mélangée avec des cristaux. Lorsqu'on la traite avec de l'alcool, le chloranile ne se dissout pas, et si l'on soumet la dissolution alcoolique à la distillation, qu'on distille jusqu'à siccité, et qu'ensuite on chauffe le résidu sec, ce dernier dégage d'abord beaucoup d'acide chlorhydrique, et plus tard il passe de l'acide chlorindopténique (Rapport 1841, p. 175), sous la forme d'une huile pesante, rouge, qui se solidifie dans le récipient et qui peut être obtenue en grande quantité par ce procédé. Il va sans dire que cet acide peut lui-même être converti en chloranile au moyen de l'acide chlorhydrique et de chlorate potassique. La réaction qui préside à ces métamorphoses est trop évidente pour qu'il soit nécessaire d'entrer dans plus de détails.

3° Lorsqu'on traite de la même manière l'acide anthranilique, l'acide nitro-anilique et l'acide nitropicrique, ils se convertissent aussi en chloranile.

4° La salicine donne également naissance au chloranile ; mais il ne faut pas la mélanger en commençant avec de l'acide chlorhydrique, parce qu'elle se transforme en salirétine, qui n'éprouve plus la même modification. On dissout du chlorate potassique dans une dissolution bouillante de salicine, et l'on ajoute ensuite l'acide chlorhydrique. La liqueur prend immédiatement une teinte orange ; puis, après une réaction très vive, pendant laquelle il se dégage de l'acide carbonique et du chlore ou des oxydes du chlore, la surface du liquide se couvre d'une couche épaisse d'écailles cristallines de chloranile. L'acide spiryleux produit aussi du chloranile ; mais l'acide benzoïque, l'acide cinnamique, la coumarine,

Digitized by Google

l'essence d'amandes amères, la phloridzine et la phlorétine, n'en produisent point.

5° La quinone donne naissance à du chloranile avec la plus grande facilité.

6° L'isatine, la chlorisatine et la bichlorisatine se convertissent très facilement et en peu de minutes en chloranile.

Maintenant que cette combinaison et l'acide qui résulte de l'action de la potasse sur cette dernière peuvent être préparés en grande abondance, à peu de frais et sans trop de peine, je désire attirer l'attention des chimistes sur l'utilité d'entreprendre des séries d'expériences sur ce genre de combinaisons, et d'entrer dans tous les détails possibles; car il est évident qu'avec le concours des acides dithyoniques copulés de M. *Kolbe*, dont il a été question dans ce qui précède, nous serons conduit par là directement à la solution des problèmes de métalepsie.

CHLORANILAMMONE. — M. *Erdmann* a trouvé, ainsi que nous l'avons vu ailleurs, que lorsqu'on traite le chloranile par un alcali, il échange 1 at. de chlore contre 1 at. d'oxygène, et se convertit en un acide, $C^6Cl^2C^3$, qu'il a appelé acide chloranilique. Si l'alcali se trouve être de l'ammoniaque, on obtient le sel ammonique du même acide, combiné avec 3 at. d'eau de cristallisation $N\dot{H}^4C^6Cl^2O^3+3\dot{H}$, et analogue aux combinaisons de cet acide avec d'autres bases. M. *Erdmann* a trouvé en même temps que lorsqu'on mélange une dissolution concentrée de cet acide avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique concentrés il s'en sépare des aiguilles noires qui ont l'éclat du diamant et qui sont un autre sel composé de $NH^3+2C^6Cl^2O^3$, c'est-à-dire du bichloranilate ammoniacal (et non ammonique). Mais M. *Erdmann* n'envisageait pas ce composé de cette manière. Il considérait le premier sel ammonique neutre comme le sel ammoniacal et admettait qu'il renfermait 4 at. d'eau : 1° parce que les acides puissants qui donnent lieu au sel ammoniacal acide enlèvent 1 at. d'eau à l'oxyde ammonique; et 2° parce que d'autres acides n'en précipitent pas l'acide chloranilique. C'est pour cette raison qu'il a désigné le sel ammonique neutre par *chloranilammone* (à l'instar du sulfatammone de M. H. *Rose*), pour indiquer qu'il n'est pas un sel ammonique mais un sel ammoniacal, et qu'il a désigné le bichloranilate ammoniacal par *chloranilam* (Comp. Rapport 1841, p. 178).

M. *Laurent* (1) a fait de nouvelles recherches sur ces combinaisons. M. *Erdmann* avait trouvé que lorsqu'on mélange le chloralinam ou le chloranilammone avec du nitrate argentique, il se forme un précipité brun, dont les analyses l'avaient conduit à des résultats variables et qu'il envisageait, d'après une de ces analyses, comme étant composé de $\dot{A}g+$

(1) Revue scientif. et industr., XIX, 144.

Digitized by Google

$C^9H^2Cl^3O^4$, sans attacher toutefois à cette formule plus d'importance qu'elle ne le méritait. Cette expérience a engagé M. *Laurent* à verser du chloranilam ou du chloranilammone (il a essayé tous les deux) dans une dissolution de nitrate argentique et à analyser le précipité. Ce dernier était composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	21,80	12	22,7
Hydrogène	0,62	4	0,6
Nitrogène	4,80	2	4,5
Chlore	21,10	4	22,4
Oxygène.	14,98	5	13,0
Oxyde argentique. .	36,70	1	36,8

résultat qui correspond à $AgC^6Cl^2O^3+NH^2C^6Cl^2O^2$, c'est-à-dire à une combinaison de 1 at. de chloranilate argentique avec 1 at. de l'amide de l'acide chloranilique. En traitant ce sel par de l'acide chlorhydrique il obtenait du chlorure argentique, et la liqueur déposait du chloranilam cristallisé.

Il paraîtrait d'après cela que le chloranilam de M. *Erdmann* n'est pas du bichloranilate ammoniacal, mais un acide de même nature que l'acide oxamique, c'est-à-dire qu'il est composé de 1 at. d'acide chloranilique hydraté et de 1 at. de l'amide de l'acide chloranilique, $=\dot{H}C^6Cl^2O^3+NH^2C^6Cl^2O^2$, qui dans la combinaison jouerait le rôle de copule à l'égard de l'acide chloranilique. M. *Laurent* envisage le chloranilammone de M. *Erdmann* comme un sel ammonique dont le chloranilam est l'acide.

M. *Laurent* a isolé cette amide, qu'il appelle chloranilamide. On l'obtient en traitant le chloranile par l'alcool et l'ammoniaque. Sous l'influence d'une légère chaleur la liqueur devient brun-rouge ; une partie du chloranile se dissout, tandis que l'autre partie ne se dissout pas et reste sous forme de précipité brun-rouge ; ce dernier est la chloranilamide. La dissolution renferme la combinaison de chloranilamide avec le chloranilate ammonique (chloranilammone) et un autre corps qui n'a pas été examiné.

On lave l'amide avec de l'alcool, on la dissout ensuite dans de l'alcool chaud, auquel on a ajouté un peu d'hydrate potassique ; on filtre, si cela est nécessaire ; on mélange la dissolution chaude avec de l'acide chlorhydrique, de manière à saturer exactement la potasse, et l'amide se précipite en poudre cristalline, qui est d'autant plus belle que la dissolution était plus chaude et plus diluée. Il faut cependant éviter une trop grande chaleur, parce qu'alors l'amide est facilement décomposée par la potasse.

La chloranilamide est une poudre rouge-cramoisi foncé, composée de petites aiguilles qui ont un éclat presque métallique. Elle est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'alcool et l'éther. Quand on la chauffe

Digitized by Google

dans une cuiller, elle sublime et forme une végétation d'aiguilles cristallines en forme de buisson et qui repose sur une base de charbon. L'acide chlorhydrique, même avec le concours de l'ébullition, ne l'attaque pas, que la dissolution contienne de l'alcool on non. Avec l'acide sulfurique elle produit une dissolution rouge; quelques gouttes d'eau la font passer au bleu, quelques gouttes de plus la font redevenir rouge, et une plus grande quantité en précipite l'amide inaltérée. L'ammoniaque est sans action sur elle. Une dissolution alcoolique de potasse la dissout en se colorant en violet rougeâtre; les acides la précipitent inaltérée de cette dissolution. La potasse concentrée et chaude la détruit en dégageant de l'ammoniaque et formant du chloranilate potassique. D'après l'analyse de M. *Laurent* elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	35,20	6	34,82
Hydrogène . . .	1,90	4	1,93
Nitrogène	13,40	2	13,58
Chlore	34,00	2	34,24
Oxygène	15,00	2	15,48

$=NH^2+C^6Cl^2O^2$. On serait tenté de croire qu'elle est de l'oxamide, $=NH^2+CO^2$, combinée avec C^2Cl^2, que l'acide chloranilique est de l'acide oxalique copulé avec C^2Cl^2, et que le chloranilam est de l'acide oxamique copulé avec $2C^2Cl^2$, dont l'un des atomes fait partie de l'oxamide et l'autre de l'acide oxalique. En attendant, si l'acide mellitique donne lieu à une amide, ce qu'on ne sait pas, il serait plus probable de supposer que l'élément acide de l'acide chloranilique fût de l'acide mellitique et la copule CCl^2. Le rapport des atomes reste le même.

M. *Laurent* a fait un tableau, à l'occasion de ces expériences, dans lequel il expose, selon ses idées, la composition d'un grand nombre de composés organiques en apparence compliqués, auquel je dois renvoyer le lecteur qui trouverait de l'intérêt à connaître la manière dont M. *Laurent* envisage ces composés. Il les a exprimés au moyen de formules construites d'après des principes tout différents des principes admis pour les formules chimiques, qui sont faciles à composer pour celui qui les écrit, mais qui sont presque indéchiffrables pour ceux qui veulent les lire. Il faut cependant lui rendre justice, et signaler qu'il y a souvent de belles idées qui, par leur clarté, percent à travers le galimatias dont il les enveloppe.

Anisol. — Lorsqu'on distille du spirylate méthylique anhydre ou de l'acide draconique hydraté (acide anisique) avec un excès de chaux ou de baryte anhydres, l'on obtient une huile volatile d'une odeur agréable que M. *Cahours* a appelée anisol (Rapport 1842, p. 182, où l'on a

Digitized by Google

attribué à l'acide anisique 1 équivalent d'hydrogène de moins qu'il n'en contient réellement). M. *Cahours* a fait une nouvelle analyse (1) de cette huile, et l'a trouvée composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone	77,59	14	77,77
Hydrogène. . . .	7,56	16	7,40
Oxygène	14,85	2	14,83

$=C^{14}H^{16}O^{2}$. Comme le spirylate méthylique et l'acide anisique hydraté ou l'acide draconique (Rapport 1843, p. 238) sont composés de $C^{16}H^{16}O^{6}$, il en résulte que la terre alcaline s'est emparée de 2 at. d'acide carbonique, et a laissé l'anisol qui contient 2 at. de carbone et 4 at. d'oxygène de moins. L'anisol n'éprouve pas d'altération lorsqu'on le distille plusieurs fois de suite sur de l'acide phosphorique anhydre.

L'anisol produit avec le brome, suivant les proportions de ce dernier, deux combinaisons différentes. Dans l'une d'elles, 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de brome, et dans l'autre 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de brome. Il est très difficile de se procurer la première sans qu'elle contienne ou bien une certaine quantité de la suivante ou bien de l'anisol non décomposé. La seconde, au contraire, se produit facilement lorsqu'on emploie du brome en excès. Cette combinaison est solide et soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en écailles brillantes par le refroidissement. Elle fond à 54°, passe à la distillation sans s'altérer, et cristallise, par le refroidissement, en petites tables brillantes. Elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	31,85	14	32,00
Hydrogène . . .	2,38	12	2,29
Brome	59,93	4	59,61
Oxygène	5,84	2	6,10

Cette composition pourrait porter à croire que le bromanisol est composé de $2C\ddot{B}r+C^{12}H^{12}O^{2}$, et par conséquent l'anisol d'acide phénylique et de 2 at. de $C\ddot{H}$.

L'acide nitrique fumant produit sur l'anisol une réaction très vive accompagnée d'un fort dégagement de chaleur; l'eau en précipite ensuite une huile pesante qui ne tarde pas à se prendre en masse butyreuse. L'alcool la dissout à l'aide de l'ébullition, et donne une dissolution vert de chrome qui dépose, par le refroidissement, des aiguilles incolores composées de :

(1) Ann. de Chim. et de Phys., x, 354.

Digitized by Google

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	42,32	14	42,42
Hydrogène . . .	3,13	12	3,03
Nitrogène	14,21	4	14,14
Oxygène	40,34	10	40,41

$=C^{14}H^{12}O^{4}+2\dddot{N}$, ou bien en doublant le poids atomique, $=C^{14}H^{12}O^{4}\dddot{N}^{2}+C^{14}H^{12}O^{2}\dddot{N}^{2}$.

L'anisol se dissout dans l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, et lui communique une belle couleur rouge. L'eau fait disparaître cette couleur et en précipite un corps que M. *Cahours* compare à la sulfobenzide. Lorsqu'on sature la dissolution acide par du carbonate barytique, on obtient un sel cristallisable d'un acide sulfurique copulé, composé de $\dot{B}a\dddot{S}+C^{14}H^{16}O^{2}\dddot{S}$, et dont l'acide a quelque analogie avec l'acide iséthionique.

Produits de la distillation du sangdragon. — Dans le Rapport précédent, p. 350, j'ai mentionné quelques résultats des recherches de MM. *Glénard* et *Boudault* sur la distillation sèche du sangdragon. Dans un Mémoire postérieur (1), dans lequel ils sont entrés dans plus de détails, ils rectifient plusieurs des données antérieures qui étaient prématurées, en ce que les produits qu'ils avaient examinés n'étaient pas suffisamment purs. Ces nouvelles expériences ont été faites sous la direction de M. *Pelouze*.

Lorsqu'on chauffe le sangdragon à 210°, il ne produit qu'un peu d'eau qui contient de l'acétone et un peu d'acide benzoïque. A une température supérieure, il se boursoufle, se décompose avec dégagement d'acide carbonique et d'oxyde carbonique, et l'on obtient dans le récipient une huile épaisse d'un noir rougeâtre. Finalement il ne reste dans la cornue que 40 p. 100 de charbon poreux et brillant.

L'huile épaisse qui passe à la distillation contient trois corps huileux différents et de l'acide benzoïque. Deux de ces corps sont des huiles volatiles non oxygénées, le dracyle et le draconyle, et le troisième est une huile oxygénée qui peut être considérée comme une espèce d'éther.

Dracyle. — Lorsqu'on distille l'huile noir-rougeâtre, en élevant lentement la température jusqu'à ce que le point d'ébullition ait atteint 180°, et qu'on recueille séparément le produit de la distillation, on obtient une huile volatile colorée et plus légère que l'eau. Après quelques nouvelles distillations avec de l'eau, elle devient incolore et constitue alors un mélange de dracyle avec un peu de draconyle. Pour obtenir le premier à l'état de pureté, on le distille plusieurs fois de suite sur de petits morceaux

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 250.

Digitized by Google

d'hydrate potassique qui retiennent le draconyle, sans former réellement une combinaison avec lui (cette donnée n'est pas claire). On peut aussi le purifier, si l'on ne tient pas à conserver le draconyle, en le distillant après l'avoir mélangé avec une huile grasse, avec laquelle le draconyle se combine, sans pouvoir ensuite en être séparé. Le dracyle est pur dès qu'il n'est plus altéré par l'hydrate potassique.

Le dracyle est une huile volatile non oxygénée, très fluide, douée d'une odeur éthérée analogue à celle de la benzine, et d'une saveur brûlante. La pesanteur spécifique en est 0,864 à 23°; elle réfracte fortement la lumière, et bout à 106°. La densité de sa vapeur est 3,264 d'après l'expérience, et 3,246 d'après le calcul de la condensation à 4 volumes. Elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse; elle ne se solidifie pas à — 20°; elle est insoluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les essences. Le potassium n'exerce pas d'action sur elle; elle est inaltérable à l'air. Elle n'absorbe pas le gaz acide chlorhydrique, et ne se dissout pas dans l'acide sulfurique concentré. L'acide nitrique étendu ne l'attaque pas. Elle absorbe le chlore gazeux avec production de chaleur.

D'après l'analyse, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone :	91,28	14	91,3
Hydrogène :	8,76	16	8,7

$= C^{14}H^{16}$. L'acide sulfurique fumant la dissout en s'échauffant et se colorant; et dépose des cristaux au bout de quelques heures. L'eau dissout toute la masse, et si on sature la dissolution par du carbonate barytique, on obtient un sel barytique soluble d'un acide sulfurique copulé, qui cristallise en écailles. Ils ont appelé cet acide *acide sulfodracylique;* mais ils croient qu'il est identique avec l'acide sulfobenzinique de M. *Deville*, attendu que la benzine est isomérique avec le dracyle, et que les sels de ces deux acides se ressemblent beaucoup.

Lorsqu'on verse goutte à goutte de l'acide nitrique fumant dans du dracyle, et qu'on refroidit à l'extérieur, il se colore et se combine avec l'acide, en répandant une odeur analogue à celle de l'essence d'amandes amères, sans qu'il se dégage aucun gaz. Quand tout le dracyle est combiné avec l'acide, on cesse d'en ajouter, et l'on mélange le produit avec beaucoup d'eau, qui précipite une huile rouge qu'on lave avec de l'eau tant que cette dernière entraîne de l'acide nitrique, et qu'on soumet ensuite à la distillation avec de l'eau. Il passe avec les vapeurs d'eau une huile jaune d'ambre plus pesante que l'eau, et dont l'odeur rappelle à la fois celle de la nitrobenzine et de l'essence d'amandes amères. Elle a une saveur douce, et brûle avec une flamme fuligineuse, en répandant une odeur de benjoin.

Digitized by Google

Elle est insoluble dans l'eau, et soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se dissout aussi dans une dissolution de potasse, et en est précipitée par des acides (il est à regretter qu'on n'ait pas essayé de distiller cette dissolution). Quand on la verse sur de l'hydrate potassique chaud, elle dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène.

D'après l'analyse centésimale, elle est composée de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	61,50	14	61,25
Hydrogène	5,26	14	5,10
Nitrogène	10,40	2	10,32
Oxygène.	22,84	4	23,33

$= C^{14}H^{14}O_4 + \dddot{N}$. Ils la désignent par *nitrodracyle*, dans la supposition qu'elle est du dracyle dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 4 at. d'oxygène et 2 at. de nitrogène.

Lorsqu'on distille cette huile seule, elle se décompose, laisse un résidu, et ses éléments se réunissent dans d'autres proportions.

ACIDE NITRODRACYLIQUE. — Lorsqu'on fait bouillir le dracyle avec de l'acide nitrique fumant en excès, il dégage beaucoup de gaz acide carbonique et de gaz oxyde nitrique, et si l'on ramène la masse, par la distillation, au quart du volume primitif, le résidu se remplit de cristaux. Quand on fait bouillir ces cristaux dans de l'eau bouillante, la combinaison précédente reste à l'état insoluble, et l'on obtient, par le refroidissement de la dissolution, un acide cristallisé, que l'on purifie par des cristallisations réitérées dans l'eau pure. Ils ont appelé cet acide *acide nitrodracylique*.

Il cristallise en petites aiguilles blanches et légères, qui sont groupées en rosaces. Il sublime presque complétement, sans s'altérer. Il est presque insoluble dans l'eau ; mais il se dissout fort bien dans l'eau bouillante, et s'en dépose presque entièrement avant que la dissolution se soit refroidie à 60°. Il est très soluble dans l'alcool. D'après l'analyse, il est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	52,60	14	53,28
Hydrogène	3,51	12	3,32
Nitrogène	8,00	2	7,90
Oxygène.	35,89	8	35,50

Comme cet acide se combine avec les bases, il faut que la formule qui en exprime la composition soit : $\dot{H} + C^{14}H^{10}O^2\dddot{N}$, formule qui représente de l'acide nitroxybenzoylique. Ils ne le considèrent point, toutefois, sous ce point de vue, et se bornent à faire observer qu'il sort de la série dracylique,

Digitized by Google

ce qui n'est point d'accord avec les idées métaleptiques, car 2 équivalents d'hydrogène du dracyle y sont remplacés par $2\dot{N}$. Il est vrai que cette manière de voir n'est pas probable; mais elle est conforme avec cette théorie.

Cet acide chasse l'acide carbonique des carbonates et produit des sels particuliers, dans la dissolution desquels les acides puissants le précipitent, s'ils ne sont pas trop étendus. Les sels, avec les alcalis, sont très solubles; ils donnent avec le sulfate ferreux un précipité blanc qui devient rouge à l'air; mais ils ne précipitent pas les sels ferriques. Le sel cuivrique est un précipité vert. Le sel plombique cristallise en aiguilles assez solubles dans l'eau. Le sel argentique cristallise en forme de verrues. Quand on chauffe ces sels, ils détonent faiblement.

Draconyle. — Lorsque l'huile rouge dont il a été question dans ce qui précède a été soumise assez longtemps à la distillation pour en séparer toute la partie qui distille à 180°, il reste dans la cornue un liquide visqueux qui est le draconyle, contenant encore un peu de dracyle. On laisse refroidir, puis on reprend le résidu par l'alcool, qui dissout le dracyle et laisse le draconyle sous la forme d'un corps mou analogue à la térébenthine. Après les lavages convenables à l'alcool et la dessiccation à 160°, il est solide. Ce corps est incolore; mais on ne l'obtient que difficilement à cet état, si l'on n'a pas soumis le mélange de draconyle et de dracyle plusieurs fois de suite à la distillation avec de l'eau, qui les entraîne tous deux, et séparé ensuite le dracyle à l'aide de l'alcool. Toutefois il faut que cette opération s'effectue immédiatement, car, bien que chacun isolément soit inaltérable à l'air, ils jaunissent lorsqu'ils sont réunis, se foncent de plus en plus et finissent par devenir brun-rouge. Le draconyle *incolore* jouit de l'éclat de la nacre de perle. A l'état isolé, il n'est pas volatil; mais il s'évapore dans la vapeur de corps volatils. Il brûle avec une flamme fuligineuse, est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et la potasse caustique, mais se dissout, avec l'aide de la chaleur, dans les huiles grasses et les essences, qui le déposent par le refroidissement. L'acide sulfurique froid ne l'attaque pas; mais il en est décomposé à chaud. L'acide nitrique dilué et l'acide chlorhydrique sont sans action sur lui.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	92,33	14	92,3
Hydrogène	7,80	14	7,7

Il est évident que le nombre d'atomes simples qui composent l'atome composé ne repose que sur une simple supposition.

Lorsqu'on le traite à chaud par l'acide nitrique fumant, il décompose

Digitized by Google

l'acide, se dissout, et l'eau précipite de la dissolution un magma blanc, qu'ils désignent par *nitrodracoryle*, et qui, après avoir été délivré d l'acide nitrique par les lavages et avoir été séché, constitue une poudre jaunâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, la potasse caustique et les acides. Il détone faiblement quand on le chauffe, et répand une odeur d'essence d'amandes amères. Il est composé de :

Carbone	61,50
Hydrogène	4,55
Nitrogène.	10,70
Oxygène	23,25

résultat qu'ils interprètent par la formule $C^{14}H^{12}N^2O^4$ ou $C^{14}H^{12}O + \dddot{N}$, qui représente le nitrate picramyleux ; mais l'analyse a fourni 2 p. 100 de carbone de plus que cette formule n'en exige. Il paraît que ce corps est le seul produit de la réaction de l'acide nitrique. Lorsqu'on le chauffe fortement dans un tube scellé à la lampe, il devient jaune et liquide, ne se solidifie plus par le refroidissement, et peut ensuite être distillé ; dans cette opération il éprouve une modification dans la composition, et paraît se convertir en cinnamone à la suite de distillations réitérées.

Lorsqu'on continue la distillation du sangdragon à une température supérieure à 180° jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du charbon, on obtient un produit qui est rouge au commencement, ensuite noir, et qui a une odeur désagréable. Quand on le fait digérer avec de l'eau et de la craie, cette dernière en extrait de l'acide benzoïque. Le résidu, ayant été purifié par plusieurs distillations, produit une huile incolore, plus pesante que l'eau, entrant en ébullition vers 200°, et qui s'altère facilement à l'air. Elle possède les mêmes propriétés que celle que M. *Cahours* a obtenue au moyen du benjoin (Rapport 1840, p. 310), et en particulier celle de produire, par la distillation sur la potasse caustique, du benzoate potassique et une huile oxygénée volatile, que ces chimistes n'ont examinée ni l'un ni l'autre, bien qu'il soit évident que cette huile ait été engendrée par une combinaison d'acide benzoïque avec un oxyde organique, qui doit avoir une composition analogue à celle des éthers.

Recherches analytiques sur différentes plantes. — M. *Groneweg* (1) a examiné attentivement la racine d'inula helenium (aunée), pour s'assurer si elle contient réellement de l'acide benzoïque, ainsi qu'on le supposait, et n'y a trouvé que de l'hellénine. M. *Buchner* maj. (2) a analysé la racine de geum urbanum (voy. p. 419). M. *Reinsch* (3) a fait des recherches sur différentes matières contenues dans la racine de quina. Le

(1) Archiv. der Pharm., xxxvii, 266.
(2) Buchner's Rep. Z. R., xxxv, 169.
(3) Jahrb. der Pharm., ix, 103.

Digitized by Google

même chimiste (1) a analysé la racine d'epilobium angustifolium. M. *Schmidlin* (2) et M. *Kalhoffert* (3) ont examiné la racine de sumbul. M. *Walz* (4) a analysé l'escholzia californica. M. O. *Henry* (5) a trouvé de l'iode dans différentes conferves appartenant au genre anabaina, et qui croissent autour des digues aux bains d'Evaux en France. M. *Hodges* (6) a analysé le folia matico du Pérou et a donné le nom de *maticine* à une matière amère qu'il y a trouvée. M. *Scheidemandel* (7) a fait quelques expériences sur les parties extractives des feuilles de jusquiame. M. *Muller* (8) a analysé la variolaria amara. M. *Schultz* (9) a trouvé du caoutchouc dans le suc laiteux de asclepias syriaca. M. *Langlois* (10) a examiné la sève du noyer et du tilleul. M. *Versmann* (11) n'a point trouvé de strychnine dans les fleurs d'arnica montana, dans lesquelles on en supposait. M. *Rochleder* (12) a analysé les grains de café cru, et a trouvé que la graisse qu'ils contiennent est un mélange de palmitate et d'oléate lipylique; la matière analogue à la protéine est de la légumine formant une combinaison insoluble avec la chaux, et le squelette n'est pas de l'amylon, mais du xylon. M. *Legrip* (13) et M. *Pardu* (14) ont analysé le seigle ergoté. M. *Fürstenberg* (15) a analysé le son de froment et de seigle. M. *Ruspini* (16) a remarqué que l'alcool accuse la présence de lolium temulentum dans la farine. La farine pure donne une dissolution jaune qui a une saveur douceâtre plutôt agréable; celle qui contient du lolium donne une dissolution vert-jaunâtre qui a une saveur astringente nauséabonde et qui laisse après l'évaporation une résine vert-jaunâtre.

Analyses de cendres de végétaux. — L'on a fait un grand nombre d'expériences sur la cendre de différentes plantes et sur celle de certaines parties de ces plantes. MM. *Will* et *Fresénius* (17), dans un Mémoire très intéressant sur des analyses de cendres de végétaux, ont communiqué des résultats très détaillés, particulièrement sur la cendre de tabac dans différentes localités dans lesquelles le terrain est très différent. M. *Bœttinger* (18) a analysé la cendre du bois de différentes espèces de pins; M. *Buch* (19), celle d'onobryckis sativa; M. *Poluk* (20), celle de la

(1) Jahrbuch der Pharm., VIII, 24. — (2) Buchner's Rep. Z. R., XXXIII, 25. — (3) Ibid., XXXIV, 368. — (4) Jahrb. der Pharm., VII, 280; VIII, 147 et 209. — (5) Journ. de Chim. méd., X, 181. — (6) Phil. Mag., XXV, 202. — (7) Buchner's Rep. Z. R., XXXVI, 39. — (8) Pharm. Cent. Blatt. 1844, p. 747. — (9) Simon's Beitr. zur phys. u. pat. Chemie, I, 571. — (10) Journ. de Pharm., VI, 37. — (11) Buchner's Rep., XXXV, 47. — (12) Ann. der Chem. und Pharm., L, 224. — (13) Journ. de Chim. méd., X, 373. Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 215. — (14) Chem. Gazette, n° 50, p. 495. — (15 Journ. für pr. Chem., XXXI, 195. (16) Journ. de Chim. méd., X, 80. — (17) Ann. der Chem. und Pharm., L, 363. — (18) Ibid., p. 406. — (19) Ibid., p. 412. — (20) Ibid., p. 414.

Digitized by Google

graine de milium sativum, de pinus picea et de pinus sylvestris; M. *Leuchtstein* (1), celle de la graine de chanvre et de la graine de lin; M. *Kleinschmidt* (2), celle des glands de chêne; M. *Bichon* (3), celle de différentes céréales; M. *Lévy* (4), celle des pampres de vigne; M. *Vogel* (5), celle des pommes de terre; il a fait un examen comparatif des cendres des différentes parties de pyrus spectabilis (6), et aussi de la cendre de fuchsia fulgens élevée avec du guano et dans un terreau de jardin ordinaire (7); M. *Kane* (8) a analysé la cendre du lin et du chanvre, et M. *R. D. Thomson* (9), celle de différents lichens.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 416. — (2) Ibid., p. 417. — (3) Ibid., p. 418. — (4) Ibid., p. 421. — (5) Ibid., XLIX, p. 245. — (6) Ibid., LI, 139. — (7) Ibid., XLIX, 98. — (8) Phil. Mag., XXIV, 98. — (9) Ibid., XXV, 40.

Digitized by Google

CHIMIE ANIMALE.

M. *Liebig* a publié un mémoire intitulé : *Berzélius et la théorie des probabilités* (1), en réponse aux doutes que j'avais exprimés dans mes Rapports annuels précédents, sur l'exactitude des théories qui l'ont guidé dans l'appréciation d'un grand nombre de phénomènes de la vie animale. Le but de cet écrit n'est point d'éclaircir mes doutes ; il n'a point eu en vue de constater l'exactitude de ses opinions par de nouvelles preuves ; mais uniquement de faire paraître mes objections comme un outrage et de chercher une vengeance à cause de la divergence d'opinions qui existe entre nous. Il mentionne à peine les hypothèses que j'ai cru, sans porter préjudice à qui que ce soit, pouvoir appeler théories de probabilités, pour les distinguer des théories qui reposent sur des bases bien établies ; et, au lieu de cela, il passe en revue une partie de mes travaux dans la chimie animale et quelques unes de mes opinions sur d'autres sujets. Cette manière d'agir est certainement blâmable, même si ces travaux méritent d'être placés sous le jour sous lequel M. *Liebig* les a exposés ; mais il a perdu de vue que, quelque imparfaits qu'aient été mes efforts, ses théories douteuses n'en acquièrent nullement une base plus solide, et peut-être que quelque lecteur, en lisant cette brochure, sera porté à croire que les théories de M. *Liebig* ont été avancées sans plus de réflexion qu'il n'en a fait preuve dans la manière dont cette réponse est conçue.

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 295. M. *Liebig* l'a aussi publié sous la forme d'une brochure détachée, intitulée : *Bemerkungen über das Verhältniss der Thierchemie zur Thierphysiologie*, par le Dr *Justus Liebig*.

Digitized by Google

Les idées de M. *Liebig* sur la physiologie chimique animale ont été en outre soumises à un examen approfondi par M. *Kohlrausch* (1), qui a montré combien il en reste peu après en avoir retranché tout ce qui est incertain ou invraisemblable. Cette critique peut servir de modèle lorsqu'il s'agit de discuter des questions scientifiques incertaines sur des opinions différentes ; elle met autant de rigueur dans la recherche de ce qui est prématuré ou erroné que d'empressement à reconnaître et à louer tout ce qui est exact.

COURANTS ÉLECTRIQUES DANS LES NERFS DES ANIMAUX. — M. *Matteucci* (2) a continué ses recherches sur les courants électriques dans les nerfs des animaux, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 368, et a essayé de constater l'opinion que les nerfs agissent par des courants électriques. Je n'entrerai pas dans les détails de ces expériences, dont le but est d'un haut intérêt pour la physiologie, soit parce qu'elles sortent du champ de la chimie proprement dite, soit parce que ses recherches ne sont pas encore assez avancées pour qu'on puisse tirer des conséquences certaines des résultats.

M. *Wharton Jones* (3) a essayé d'avancer une construction particulière des fibres musculaires en vertu de laquelle un courant électrique détermine une polarité magnétique dans certaines parties qui sont liées à d'autres dont la structure est plus lâche et qui peuvent s'allonger ou se contracter. Lorsqu'un courant électrique traverse un muscle, les parties qui jouissent de la polarité magnétique rentrent toutes les unes dans les autres et les parties lâches se plissent. Tout ceci n'est qu'une fiction qui ne supporte pas l'examen.

ANALYSE DU SANG. — M. *Figuier* (4) a publié quelques données qui conduisent à l'analyse plus rationnelle du sang. Le point principal consiste, après que la fibrine a été séparée en fouettant le sang, à précipiter les globules sanguins par un sel, et en particulier par le sulfate sodique. Lorsqu'on mélange 1 partie de sang privé de fibrine avec 2 parties d'une dissolution de sulfate sodique de 1,13 à 1,14 D, les globules de sang se précipitent et peuvent être lavés sur un filtre avec la même dissolution, après que le sérum a traversé le filtre. L'eau froide dissoudrait les globules sanguins si on les lavait avec elle. Pour déterminer la quantité de ces derniers, il chauffe le filtre à 90°, température à laquelle ils se coagulent sans que la liqueur saline en dissolve sensiblement ; après cela on enlève

(1) Physiologie und Chemie in ihrer gegenseitigen Stellung, beleuchtet durch eine Kritik von Liebig's Thierchemie, von Dr *O. Kohlrausch*. Göttingen, 1844.

(2) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 403 ; XII, 255, 574 et 579.

(3) Ibid., X, 111.

(4) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 503.

Digitized by Google

le sel par des lavages, et l'on peut ensuite sécher les globules sanguins et les peser.

Extraction de l'hématine. — Pour extraire l'hématine sans la moindre peine, il propose de dissoudre, dans un mélange d'acool et d'ammoniaque, les corpuscules sanguins qui ont été précipités par le sulfate sodique et délivrés du sérum par les lavages; ce mélange dissout la majeure partie de l'hématine et laisse un coagulum brun qui renferme encore un peu d'hématine. Il considère les corpuscules sanguins comme composés d'un noyau de fibrine entouré d'albumine et tapissé extérieurement de la matière colorante, et passe sous silence les différences chimiques de l'albumine que présente la globuline, par son insolubilité dans le sérum, la manière de se coaguler qui lui est propre et les proportions différentes de phosphore et de soufre qu'elle contient relativement à l'albumine. Ses indications sur la manière d'analyser le sang méritent toute attention et contribueront, sans aucun doute, s'il poursuit ses investigations, à simplifier considérablement l'analyse de cette liqueur dans des cas pathologiques.

Les résultats que nous allons reproduire sont un exemple de l'analyse du sang effectuée d'après sa méthode :

Globules sanguins	13,06
Fibrine.	0,39
Albumine.	5,06
Sels.	1,20
Eau.	80,29

L'examen chimique du sang continue à être de plus en plus consulté dans des cas morbides de différente nature, et promet des résultats importants pour l'appréciation des médecins. Cependant ces recherches, quant aux résultats auxquels elles conduisent, sont plutôt du ressort de la pathologie que de celui de la chimie proprement dite, et ne peuvent être prises en considération dans mon Rapport annuel qu'en tant qu'elles présentent quelque fait nouveau pour la chimie.

MM. *Rodier* et *Becquerel* (1) ont fait sur le même sujet des expériences qui ont conduit à des résultats importants pour la pathologie, et qui ont confirmé les données antérieures de MM. *Andral* et *Gavarret* (Rapport 1841, p. 263). Ils signalent les différences suivantes dans la composition moyenne du sang humain suivant le sexe.

	PESANTEUR SPÉCIFIQUE.	
	Homme.	Femme.
Sang privé de fibrine. . . .	1,0602	1,0575
Sérum.	1,028	1,0274

(1) L'Institut, n° 369, p. 390.

Digitized by Google

COMPOSITION DU SANG SUR 1000 PARTIES.

	Homme.	Femme.
Fibrine	2,2	2,2
Albumine	69,4	70,5
Globules sanguins. . .	141,1	127,2
Matières extractives et sels.	6,8	7,4
Graisse.	1,6	1,62
Eau.	779,0	791,1

COMPOSITION DE LA GRAISSE DU SANG.

	Homme.	Femme.
Séroline	0,020	0,020
Graisse phosphorée . .	0,488	0,464
Graisse saponifiée (savon).	1,004	1,246
Cholestérine.	0,008	0,090

COMPOSITION DE LA CENDRE DU SANG.

	Homme.	Femme.
Chlorure sodique.	3,1	3,9
Autres sels solubles	2,5	2,9
Phosphate calcique et magnésique.	0,334	0,354
Fer.	0,565	0,541

M. *Scharlau* (1) a fait sur le sang des recherches d'une manière particulière. Il a desséché le sang et l'a soumis à l'analyse par combustion. En voici un exemple :

	SANG			
	d'homme.	d'anguille.	de grenouille.	de tortue.
Carbone. . . .	52,7	52,34	52,89	53,06
Hydrogène. . .	7,5	7,50	7,53	7,56
Nitrogène . . .	18,6	18,71	18,58	18,35
Oxygène. . . .	21,2	21.00	21,02	21,06

L'accord qui règne entre ces résultats est beaucoup plus complet que celui que présentent les analyses du chimiste le plus expérimenté sur les éléments du sang, après une purification préalable. Cet accord est même si parfait qu'il diminue la confiance qu'on pourrait lui attribuer. Passant les autres résultats sous silence, je me bornerai à exprimer quelques doutes sur la possibilité que l'analyse par combustion, appliquée d'une

(1) Pharm. Centr. Blatt. 1844, p. 9.

Digitized by Google

manière aussi générale, puisse jamais être un moyen assez exact de déterminer l'identité ou la différence de nature du sang du même animal ou d'animaux différents, dans des cas pathologiques différents.

M. *Hofmann* (1) a fait quelques expériences semblables sur des échantillons que M. *Scharlau* lui avait fournis.

Plomb dans le sang. — M. *Cozzi* (2) a examiné le sang d'une personne atteinte de colique saturnine. Il a trouvé de l'oxyde plombique en dissolution dans le sérum, mais le coagulum n'en contenait point.

Fibrine. — M. *Dumas* (3) a signalé que lorsqu'on mélange 1,3 gr. d'acide chlorhydrique dans 1 litre d'eau et qu'on y plonge de la fibrine préalablement privée de graisse au moyen de l'éther, elle gonfle au bout de quelques jours, devient gélatineuse, et, ainsi qu'on le sait, finit par acquérir un volume dix fois plus considérable que celui qu'elle avait en commençant. Quelquefois il s'en dissout un peu à la longue dans l'acide; d'autres fois il ne s'en dissout point du tout. Mais si l'on ajoute du ferment au mélange, la fibrine se dissout complétement dans les vingt-quatre heures, à une température de 10° à 15°, et dans quatre à cinq heures entre 30° et 40°. Cette dissolution est limpide et incolore, et ressemble à une dissolution de protéine dans l'acide chlorhydrique. Les acides ou l'alun en précipitent une matière blanche floconneuse. Après l'évaporation dans le vide elle laisse un résidu jaune pâle semblable à du blanc d'œuf desséché, et soluble dans l'eau tiède; mais cette dissolution ne se coagule pas par l'ébullition. L'albumine coagulée se comporte de la même manière, mais elle se dissout moins vite. La fibrine exige une température de 100° pour se dissoudre dans l'eau acidulée lorsqu'on n'emploie pas de ferment. La partie dissoute, après avoir séparé l'acide, possède à peu près la même composition que la chondrine; mais les propriétés chimiques en sont très différentes.

M. *Wurtz* (4) a observé que de la fibrine convenablement lavée, qu'on abandonne à elle-même à la chaleur de l'été, de manière qu'elle ne sèche pas, se réduit, au bout de huit jours, en un liquide qui répand une odeur de fromage pourri, et qui se coagule sous l'influence de la chaleur. Lorsqu'on mélange ce liquide avec de l'eau, qu'on le précipite par l'eau de Goulard et qu'on décompose le précipité dans l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré, l'eau dissout une matière qui a la même combinaison que l'albumine non coagulée, et qui se coagule quand on chauffe la dissolution. Il se forme en outre de l'ammoniaque, de l'acide carbonique, de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., L, 159.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., V, 157.
(3) Essai de statique chimique des êtres organisés, 2e éd., p. 107.
(4) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 253.

Digitized by Google

l'acide acétique et de l'acide butyrique, qu'il a isolé et soumis à un examen spécial.

Lorsqu'on traite la fibrine à 160° ou 180° par de la chaux potassée, elle donne aussi lieu à un acide gras volatil, accompagné d'un dégagement d'ammoniaque et d'autres matières non acides. L'acide qu'on a ensuite séparé de l'alcali paraît aussi avoir été de l'acide butyrique.

M. *Wurtz* (1) a aussi indiqué une méthode à l'aide de laquelle on peut se procurer l'albumine du blanc d'œuf de poule à l'état de pureté et dépourvue des autres matières qui l'accompagnent dans les fluides animaux. Il étend le blanc d'œuf avec de l'eau, déchire les cellules, filtre à travers une batiste, précipite la liqueur filtrée par de l'eau de Goulard, lave le précipité et le décompose sous l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré, opération pendant laquelle l'albumine se dissout dans l'eau. L'albumine contient encore une trace d'oxyde plombique, qu'on éloigne en mélangeant la dissolution avec quelques gouttes d'eau saturée d'hydrogène sulfuré, qui rendent la liqueur brune sans la troubler, et en la plaçant ensuite dans un bain-marie chauffé à 60°, jusqu'à ce qu'on aperçoive le commencement de la coagulation et quelques flocons se séparer, qu'on jette sur un filtre et qui retiennent tout le sulfure plombique, tandis que la liqueur qui passe est claire et incolore. En évaporant cette dernière à siccité à 50° dans une capsule plate, elle laisse de l'albumine pure et soluble dans l'eau. L'albumine ainsi préparée a la propriété de rougir le papier de tournesol, comme M. *Hruschauer* l'a montré précédemment (Rapport 1844, p. 372). La dissolution se coagule par la chaleur, comme le blanc d'œuf, et le coagulum rougit aussi le papier de tournesol. La coagulation commence à 59°, 5, température à laquelle le liquide se trouble; entre 61° et 63° il dépose quelques flocons, et se prend en masse un peu au-dessus de 63°.

Lorsqu'on chauffe légèrement de l'albumine coagulée dans une dissolution de carbonate sodique, elle chasse l'acide carbonique et se combine avec l'alcali. Après avoir été bien lavée pour séparer la liqueur alcaline, elle ne produit aucune réaction sur le papier de tournesol, et laisse après la combinaison un résidu alcalin considérable.

L'analyse de l'albumine soluble et de l'albumine coagulée a conduit exactement à la même composition que l'on connaissait auparavant à l'albumine.

Dans les essais qu'on a faits de purifier de la même manière l'albumine du sérum, il ne s'est dissous que fort peu d'albumine dans l'eau dans laquelle on a décomposé le précipité plombique par l'acide carbonique. Mais nous savons, d'après les expériences de M. *Mulder*, que l'albumine de

(1) Journ. für pr. Chemie, XXXII, 503.

Digitized by Google

l'œuf contient 1 at. de soufre de moins que l'albumine du sérum, de sorte qu'elles ne sont pas parfaitement identiques.

M. *Jahn* (1) a fait des expériences comparatives sur le blanc d'œuf de pigeon et d'œuf de poule, et y a trouvé quelques différences. Le premier se coagule réellement, mais le coagulum est peu ferme et gélatineux; si l'on continue l'ébullition, le coagulum se redissout complétement dans l'eau, et les portions qui se déposent sur les bords par l'ébullition se dissolvent dès qu'on les pousse dans la liqueur. Il paraît que cette albumine se convertit, plus facilement que celle de l'œuf de poule, en trioxyprotéine, ou bien quelle donne lieu plus facilement à cette matière soluble à laquelle l'albumine d'œuf de poule donne naissance, après avoir été exposée en vase clos à une température supérieure à 100° (Comp. Rapport 1843, p. 346).

Hématine exempte de fer. — Dans le Rapport 1836, p. 362, éd. s., j'ai mentionné les expériences de M. *Sanson* pour isoler la matière colorante du sang, à l'aide desquelles il était parvenu à l'obtenir exempte de fer, et cela en traitant le caillot de sang par l'acide sulfurique. M. *Scherer* a obtenu depuis lors le même résultat (Rapport 1842, p. 314) en opérant de la même manière. M. *Mulder* (2) a soumis cette question à un nouvel examen. Il a préparé de l'hématine pure contenant du fer, l'a réduite en poudre impalpable, l'a mélangée avec de l'acide sulfurique concentré et pur, l'a laissée en contact avec l'acide pendant quelques jours dans un vase fermé, et a ensuite étendu le mélange de beaucoup d'eau. Cette eau a donné lieu à un fort dégagement d'hydrogène, qui prouvait que le fer se dissolvait dans ce moment et qu'il n'est pas contenu à l'état d'oxyde dans l'hématine. Une faible quantité d'hématine se dissout à cette occasion dans la liqueur acide; mais la majeure partie ne se dissout pas. Après avoir été lavée, elle a été analysée, et contenait encore 4,75 p. 100 de fer. On l'a soumise alors une seconde fois au même traitement qu'auparavant, et elle a de nouveau donné lieu, par le mélange avec l'eau, à un dégagement d'hydrogène et à un sel ferreux dans la liqueur. Après cette opération elle formait une poudre brun foncé qui, par l'incinération, a encore laissé une trace de fer, mais trop peu considérable pour pouvoir être dosée. L'analyse par combustion de cette hématine a conduit aux mêmes résultats que l'hématine contenant du fer, en faisant abstraction de ce dernier; la composition en est représentée par $C^{44}H^{44}N^{6}O^{6}$. L'hématine qui contient du fer est représentée par la même formule, plus 1 at. de fer. Ce métal n'est, par conséquent, point la cause de la couleur rouge de l'hématine, et n'y est renfermé ni à l'état d'oxyde ferreux ni à celui d'oxyde ferrique.

(1) Archiv. der Pharm., XXXVII, 259.
(2) Scheik. Onderzœk., II, 137.

Digitized by Google

M. *Van Goudœver* a essayé, sous la dirction de M. *Mulder*, de préparer de l'hématine exempte de fer, en suivant la méthode de M. *Sanson*, et a trouvé qu'on l'obtient effectivement privée de fer ; mais qu'alors elle est toujours réunie sous forme de combinaison chimique avec de l'acide sulfoprotéique. Rien n'est moins facile que d'obtenir cette combinaison à l'état de pureté.

La matière colorante de M. *Sanson* a été analysée par la combustion et a fourni (C=76,438) :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . . .	56,963	84	57,08
Hydrogène . .	6,799	114	6,32
Nitrogène . . .	12,675	16	12,59
Oxygène . . .	19,143	22	19,56
Acide sulfurique.	4,420	1	4,45

$=C^{44}H^{44}N^{6}O^{6}+C^{40}H^{62}N^{10}O^{12}\dot{S}+4\dot{H}$.

Il serait intéressant de savoir comment ce corps se comporterait avec la potasse, l'oxyde plombique, l'oxyde argentique et d'autres bases, parce que l'on arriverait de cette manière à savoir si les 4 at. d'eau qu'y suppose la théorie y sont réellement contenus sous cette forme, et si l'hématine peut en être séparée.

Lymphe. — M. *Nasse* (1) a examiné la lymphe de cheval et a trouvé qu'elle n'est, au fond, que du sérum dilué. J'estime qu'il est inutile de reproduire ici les éléments qu'il y a trouvés.

Parenchyme des poumons. — M. F. *Boudet* (2) a fait quelques expériences en vue de déterminer la composition du parenchyme des poumons. Il a trouvé que lorsqu'on malaxe le poumon dans de l'eau froide, cette dernière extrait un peu de sang et contient de l'albumine qui se coagule sous l'influence de la chaleur. Cette eau contient en outre une matière analogue à la protéine, qui en est précipitée par l'acide acétique et dont toutes les propriétés s'accordent avec celle de la caséine. Quand on reprend par l'alcool et l'éther ce qui reste après le traitement à l'eau froide, ces liquides dissolvent une graisse neutre, de l'acide oléique et de l'acide margarique combinés avec de la soude, un peu de cholestérine, et, en outre, avec le concours de l'ébullition, un autre corps, parfaitement identique avec l'acide cérébrique de M. *Frémy*, et qui se précipite par le refroidissement. La dissolution alcoolique laisse en outre une petite quantité d'une matière extractive. Lorsqu'après ces opérations on fait bouillir le parenchyme avec de l'eau, il produit une gélatine de cellulose dissoute,

(1) Pharm. Centr. Blatt. 1854, p. 23; extrait de Simon's Beitrage, 4e cahier, p. 449.

(2) Journ. de Pharm. et de Chim., vi, 335.

Digitized by Google

et la partie insoluble, surtout quand on l'examine avant l'ébullition, produit avec l'acide sulfurique, l'acide acétique et l'acide chlorhydrique toutes les réactions d'un corps analogue à la protéine, et que M. *Boudet* croit être de la fibrine. Il n'y a cependant pas de raison suffisante pour décider plutôt en faveur de la fibrine que de tout autre corps analogue à la protéine.

La cendre du parenchyme ne diffère pas de celles d'autres matières animales.

Il a trouvé dans les tubercules des poumons une forte proportion de caséine, jusqu'à 8 p. 100, et a été à même de la comparer avec la caséine du lait.

Respiration. — M. *Gay-Lussac* (1) a publié quelques calculs sur les expériences que M. *Magnus* a faites sur la détermination de la quantité d'air différente contenue dans le sang artériel et dans le sang veineux (Rapport 1838, p. 528, éd. s.), au moyen desquels il a cherché à prouver que la conséquence que M. *Magnus* a tirée de ses expériences est inexacte et n'est pas appuyée par ces expériences; cette conséquence était que l'acide carbonique s'échappe du sang et que l'oxygène est absorbé sous cette forme par le sang, sans donner lieu à la formation d'acide carbonique dans les poumons mêmes. M. *Magnus* (2) a prouvé en revanche que M. *Gay-Lussac* est parti d'une base fausse dans ses calculs, en supposant que les quantités de gaz extraites du sang par M. *Magnus* étaient les quantités totales de gaz contenues dans le sang, tandis qu'il avait fait observer expressément qu'elles n'étaient que des portions de ce gaz, dans lesquelles il comparait les quantités relatives d'acide carbonique, d'oxygène et de nitrogène, et qu'il avait toujours trouvé que le sang *artériel* renfermait notablement plus d'oxygène que le sang veineux.

Quant à la question de savoir si le sang rend réellement du nitrogène, ainsi que les expériences de M. *Dulong* semblaient l'indiquer, M. *Boussingault* (3) a entrepris de nouvelles recherches sur ce sujet, bien qu'il eût déjà confirmé précédemment les expériences de *Dulong*. Il a enfermé une tourterelle dans une cage et l'a nourrie longtemps avec du millet avant de commencer l'expérience. Cela posé, il a pesé exactement la nourriture qu'il lui donnait et a recueilli soigneusement ses excréments, qu'il soumettait à l'analyse par combustion. L'oiseau lui-même a été pesé avant et après l'expérience. En comparant la quantité de nitrogène contenue dans le millet consommé, avec la quantité de nitrogène contenue dans les ex-

(1) Ann. de Chim. et de Phys.

(2) Monatsbericht der K. Preuss. Akad. der Wissenschaften. Juin 1844, p. 234.

(3) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 433.

Digitized by Google

crements, il a trouvé que ces derniers ne contenaient pas au-delà des 2/3 du nitrogène qui se trouvait dans le millet; il fallait, par conséquent, que l'autre tiers se fût échappé à l'état de gaz par la respiration, ce qui correspond environ à 1 vol. de nitrogène sur 100 vol. d'acide carbonique expirés.

M. *Mardhand* (1) a fait des expériences très exactes et détaillées sur la respiration de la grenouille, qui confirment le fait généralement admis qu'il y a plus de gaz oxygène absorbé qu'il n'en correspond à l'oxygène de l'acide carbonique exhalé; il y aurait environ 1 vol. de gaz oxygène d'absorbé sur 5 vol. de gaz acide carbonique exhalés. Il a observé en outre que la production d'acide carbonique est plus faible pendant la nuit que pendant le jour.

La respiration de la grenouille s'opère de la manière la plus complète entre 6 et 14°; c'est entre ces limites de température que l'air se modifie le plus. A 0° elle est faible; il se forme à la vérité de l'acide carbonique, mais très peu, et il n'y a point de gaz oxygène d'absorbé. La même chose a lieu à + 20° et au-dessus. Une grenouille en bon état, d'un poids de 100 grammes, expire entre + 6° et 14° dans les vingt-quatre heures, 0,157 grammes d'acide carbonique qui contiennent 0,0589 grammes de carbone. Lorsqu'on a exposé des grenouilles dans une atmosphère d'oxygène, elles ont produit la même quantité d'acide carbonique que dans l'air, mais elles ont absorbé beaucoup plus de gaz oxygène; sur 100 vol. d'acide carbonique exhalés, elles absorbaient 36 1/3 vol. de gaz oxygène. Dans du gaz hydrogène pur et exempt d'oxygène, elles exhalaient aussi un peu d'acide carbonique; mais elles ne tardaient pas à avoir sommeil et mouraient, en général, au bout d'une heure, sans pouvoir être rappelées à la vie.

Des grenouilles qu'on a laissées dans un air qui ne pouvait pas se renouveler exhalaient une plus grande proportion d'acide carbonique, et plusieurs circonstances semblent indiquer qu'elles absorbaient du nitrogène. D'autres grenouilles, qu'on a exposées pendant plusieurs semaines sous l'eau sans leur donner de nourriture, absorbaient d'autant moins d'oxygène qu'on les affamait davantage; de sorte que finalement l'oxygène qui disparaissait correspondait exactement à celui de l'acide carbonique, dont le dégagement diminuait en outre de plus en plus.

Suc gastrique. — La donnée de M. *Blondlot*, dont il a été question dans le Rapport précédent, p. 376, que l'acide du suc gastrique est du phosphate calcique, a engagé M. *Lassaigne* (2) a faire quelques expériences sur ce sujet. Il paraît, d'après ces expériences, que l'acide libre

(1) Journ. für pr. Chem., xxxiii, 129.
(2) Journ. de Chim. méd., x, 73 et 183.

Digitized by Google

est principalement de l'acide lactique et un peu d'acide chlorhydrique. L'acide lactique a été extrait du suc gastrique desséché, au moyen de l'alcool; les bases ont été précipitées de cette dissolution par l'acide sulfurique, et l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique et l'acide phosphorique ont été précipités par la digestion avec du carbonate plombique; la dissolution ayant été filtrée, on a séparé l'oxyde plombique dissous par l'hydrogène sulfuré, puis on a évaporé l'acide jusqu'à consistance sirupeuse. Le sirop avait une saveur franchement acide et produisait des sels solubles avec la baryte et l'oxyde zincique; mais ces sels ne cristallisaient pas, probablement à cause de la matière extractiforme qui avait accompagné l'acide lactique. M. *Chevreul* avait déjà montré, il y a longtemps, que l'acide lactique est un élément du suc gastrique.

M. *Bernard* (1) a observé que des sels acides faibles qu'on injecte dans le sang contribuent à l'acidification du suc gastrique, de sorte qu'à la formation du suc gastrique il s'opère une séparation entre l'acide et la base, et que l'acide libre se dépose à la surface de la membrane muqueuse de l'estomac. Même lorsqu'on injecte du cyanure ferroso-potassique, on trouve dans le chyme de l'acide cyanhydrique contenant du fer.

On sait que les nerfs de la huitième paire président à la formation du suc gastrique et à l'acte de la digestion. M. *Bernard* (2) a constaté l'exactitude de cette opinion par quelques nouvelles expériences. Il a entre autres opéré sur deux chiens de la manière suivante : à l'un des deux il a coupé les nerfs de la huitième paire qui se rendent à l'estomac, et a donné à tous deux une émulsion d'amandes douces, et quelque temps après de l'amygdaline. Le chien qui avait les nerfs intacts n'en a point du tout souffert, tandis que l'autre est mort très peu de temps après. Chez le premier chien, l'émulsine avait été détruite par le suc gastrique, de sorte qu'il n'avait pas pu se former d'essence d'amandes amères; tandis que, chez le second, elle était encore intacte et donnait lieu à la formation d'essence d'amandes amères qui l'avait tué.

NUTRITION. — Les expériences sur la formation de la graisse, dont j'ai mentionné quelques résultats dans le Rapport précédent, p. 384, ont été poursuivies.

M. *Boussingault* a soumis à un nouvel examen les expériences de M. *Playfair*, qui avait trouvé que des vaches, dans l'espace de quatre jours, avaient produit avec le lait 1 3/4 livre de graisse de beurre en outre de la graisse qu'elles avaient consommée par la nourriture, et il a montré que M. *Playfair* avait supposé dans la nourriture une quantité de graisse beaucoup trop faible, et en second lieu qu'une expérience qui ne

(1) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 428.
(2) L'Institut, n° 544, p. 186.

Digitized by Google

dure que quatre jours ne prouve absolument rien. Dans une nouvelle expérience, M. *Boussingault* a fait nourrir deux vaches de betteraves pendant dix-sept jours ; et dans une autre, pendant quinze jours de pommes de terre. Il a pesé les vaches avant et après l'expérience, et a déterminé avec un grand soin la quantité de graisse évacuée par le lait et par les excréments.

Ces expériences sont du nombre des recherches classiques qui inspirent une conviction profonde sur l'exactitude des résultats. L'étendue de ce Rapport, qui est déjà plus grand que de coutume, m'oblige à passer les détails sous silence, et à ne reproduire ici que les résultats principaux. Ces expériences ont prouvé qu'il y a eu réellement plus de graisse évacuée par le lait et par les excréments que la nourriture n'en contenait, savoir, avec les betteraves, au bout de dix-sept jours, 7,58 kilog., et avec les pommes de de terre, au bout de quatorze jours, 4,01 kil. Pendant tout ce temps, la production de la graisse diminuait de plus en plus, et les vaches nourries de betteraves perdaient par jour 2 1/2 kil. de leur poids, jusqu'à ce qu'enfin, au dix-septième jour, elles étaient tellement épuisées qu'il fallut interrompre l'expérience pour ne pas les perdre. Avec les pommes de terre, elles perdaient un peu moins ; l'une d'elles 1,29, et l'autre 1,04 kil. par jour. Il résulte évidemment de ces expériences, ce que, du reste, les données physiologiques laissaient entrevoir, que lorsque l'organe sécréteur du lait évacue avec une certaine force la graisse contenue dans les liquides animaux, et qui est assez considérable à l'état normal, et que cette graisse ne peut pas être reformée à mesure par la nourriture, l'organe va la chercher dans la graisse emmagasinée dans le corps de l'animal pour l'évacuer avec le lait, ce qui est la cause du dépérissement de l'animal. D'après cela, il paraît très probable que le sucre, la fécule, l'albumine, etc., etc., contenus dans la nourriture, ne concourent pas dans ces circonstances à la formation de la graisse. M. *Boussingault* a fait ensuite une autre expérience avec deux de ces mêmes vaches, qu'il a commencé par nourrir de foin pendant quinze jours avant de leur donner des quantités de foin pesées, de déterminer la graisse des excréments, et de comparer cette quantité avec celle qui est contenue dans le foin. Les vaches ont gagné pendant ce traitement 1,33 à 1,47 kil. par jour, et lorsque l'expérience a été terminée, elles avaient fourni 3,41 kil. de graisse de moins que le foin qu'elles avaient consommé n'en contenait.

M. *Boussingault* conclut de ses expériences que la nourriture que prend un animal peut être insuffisante pour son entretien : 1° si elle ne contient pas la quantité suffisante d'éléments nitrogénés, pour remplacer la perte de matières nitrogénées qui a lieu journellement par les évacuations ; 2° si elle ne contient pas, dans les parties assimilables qu'elle renferme, la quantité de carbone qui peut compenser les pertes par la respi-

Digitized by Google

ration et les évacuations ; 3° si elle est dépourvue des sels, et particulièrement du sel marin et des phosphates terreux qui doivent remplacer ceux qui sont entraînés journellement par les évacuations; et 4° si, ainsi que l'exemple que nous venons de citer le prouve, une certaine matière élaborée par un certain organe, dans un état d'activité extraordinaire, sort de l'organisme en plus grande proportion qu'elle ne lui est amenée par la quantité de cette matière que la nourriture renferme et que l'organe ne peut sécréter.

M. *Letellier* (1) a fait des expériences du même genre; il a nourri des tourterelles soit de sucre de canne seul, soit de sucre de canne et de blanc d'œuf. La graisse dans l'animal disparaissait de plus en plus, jusqu'à ce qu'enfin il mourût au bout de quelques jours et n'en contînt plus que fort peu. Les tourterelles ont donné le même résultat lorsqu'on les nourrissait de beurre. Bien que ces expériences confirment celles que nous avons mentionnées plus haut, elles ne conduisent pas, à cause du manque de nourriture, à des résultats aussi sûrs que celles de M. *Boussingault*.

En attendant, M. *Persoz* (2) a fait des expériences qui ont conduit à des résultats différents. M. *Persoz* en s'appuyant sur les expériences qu'il a décrites, prétend que c'est un fait acquis à la science que les oies peuvent former de la graisse en ne se nourrissant que de matières qui n'en renferment point; car quatre oies, dont l'une a été nourrie de farine de maïs (dont on avait enlevé toute la graisse par l'éther); une autre, d'un mélange de fécule de pommes de terre et de caséine privées de graisse; et les deux autres, d'un mélange de fécule de pommes de terre, de pommes de terre et de sucre, ont augmenté de poids et donné de la graisse. L'expérience a montré également que le maïs auquel on laisse la graisse qu'il contient agit plus activement à l'égard de la production de la graisse. Les oies qu'on a nourries de matières exemptes de graisse ont conservé le foie de la grandeur et de la couleur ordinaires, et d'un poids de 65 à 67 gr., tandis que celles qu'on bourre de maïs finissent par avoir un foie d'une couleur pâle et dont le poids monte, en moyenne, jusqu'à 400 gr.

MM. *Bernard* et *Barreswil* (3) ont fait sur la nutrition des expériences d'une autre nature. Ils ont injecté, dans la veine jugulaire de chiens, des dissolutions de sucre de canne, d'albumine et de gélatine, et ont toujours retrouvé la matière injectée dans l'urine. Le sucre de canne avait conservé son caractère de sucre de canne. Il semble assez singulier que l'albumine, qui constitue un élément du sang, se retrouve dans l'urine lorsqu'on en a injecté dans le sang; mais ils ont probablement employé du

(1) Ann. de Chim. et de Phys., XI, 150.
(2) L'Institut, n° 573, p. 422.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., V, 425.

Digitized by Google

blanc d'œuf de poule, qui ne renferme pas la même quantité de soufre que l'albumine du sang, et qui, pour cette raison, a été rejeté. Lorsqu'au contraire on dissolvait ces matières dans du suc gastrique d'un chien avant l'injection, elles y éprouvaient une modification analogue à celle qui a lieu dans l'estomac : les deux premières ne se retrouvaient plus dans l'urine, mais, en revanche, cette dernière contenait encore toujours une trace de gélatine.

M. *Sacc* (1) a commencé des recherches qui ont pour but de déterminer celles des parties des aliments qui restent dans le corps de l'animal qui les consomme. Ces expériences doivent être poursuivies et ne sont pas encore assez avancées pour qu'on puisse déduire des conséquences du résultat.

Foie. — M. *F. Boudet* (2) a fait une recherche comparative entre la composition du parenchyme du foie sain et celle du foie qui a tourné à la graisse sous une influence morbifique. Voici ses résultats :

	État de santé.	État modifié.
Graisse neutre, avec un peu d'acides gras.	1,60	30,20
Cholestérine.	0,17	1,33
Extrait soluble dans l'éther	0,84	—
Tissu cellulaire insoluble et solide . . .	21,00	13,32
Eau.	76,39	55,15

Le foie malade surnageait sur l'eau.

Bile. — MM. *Theyer* et *Schlosser* (3) ont publié la fin de leurs expériences sur la bile ; ce sont principalement les analyses des corps qu'ils y ont trouvés.

Ils ont déclaré de nouveau que la biline est identique avec l'acide bilique de M. *Liebig*, l'acide bilifellinique, et l'ont prouvé par une analyse qui a donné exactement les mêmes résultats que cet acide.

Comme ces expériences étaient destinées à réfuter les données que j'ai avancées, je m'attendais à ce qu'ils préparassent la biline d'après la méthode que j'ai indiquée. Au lieu de cela, ils ont précipité la bile par un sel plombique, filtré, traité la dissolution par l'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb, évaporé à siccité, redissous le résidu dans l'alcool, précipité les bases par l'acide sulfurique, filtré, séparé l'acide sulfurique par le carbonate plombique, évaporé à siccité et analysé le résidu, sans même essayer auparavant si le produit qu'ils analysaient était de la biline ou de l'acide bilifellinique, en le dissolvant dans l'eau et mélangeant avec de

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 77.
(2) Journ. de Pharm. et de Chim., V, 341.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., L, 235.

Digitized by Google

l'acide sulfurique, qui précipite l'acide bilifellinique, mais pas la biline ; et c'est ce qu'ils appellent mettre hors de doute que la biline et l'acide bilifellinique sont identiques.

Voici les résultats de leurs analyses :

Acide bilifellinique (acide gallique) C=75,85 :

	ACIDE HYDRATÉ.			SEL SODIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	63,70	44	63,40	60,12	44	60,21
Hydrogène .	8,84	72	8,53	8,50	70	7,88
Nitrogène . .	3,45	2	3,36	3,30	2	3,19
Oxygène . .	24,01	13	24,71	21,13	12	21,67
Soude . . .	—	—	—	6,95	1	7,05

$=\dot{H}+C^{44}H^{70}N^{2}O^{12}$, dans laquelle $\dot{H}$ peut être remplacé par $\dot{R}$ (comp. l'analyse de M. *Dumas*, Rapport 1839, p. 641, éd. s.).

Acide fellinique (acide choloïdique) :

	ACIDE HYDRATÉ.			SEL ARGENTIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone . .	72,23	60	72,53	59,22	60	59,77
Hydrogène .	10,10	100	9,94	8,16	98	8,03
Oxygène . .	17,67	11	17,53	13,27	10	13,13
Oxyde argent.	—	—	—	19,35	1	19,07

$=\dot{H}+C^{60}H^{98}O^{10}$. (Analyse de M. *Dumas* dans le Rapport 1839, p. 648, éd. s., ou bien Comptes-rendus 1838, 2e sem., p. 425.)

Dyslysine :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	78,22	60	78,13
Hydrogène . . .	9,68	92	9,85
Oxygène	12,10	7	12,02

$=C^{60}H^{92}O^{7}$. En ajoutant 4 at. d'eau, on a la formule de l'acide fellinique.

Acide cholique :

	ACIDE HYDRATÉ.			SEL CALCIQUE.		
	Trouvé.	At.	Calculé.	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone. . .	70,36	42	70,83	66,81	42	67,19
Hydrogène .	9,74	66	9,15	9,09	64	8,42
Oxygène . .	19,90	9	20,02	16,74	8	16,89
Chaux . . .	—	—	—	7,36	1	7,50

Digitized by Google

$=\dot{H}+C^{42}H^{64}O^{8}$. Cette formule ne peut certainement pas être exacte. Les différences que présentent le carbone et l'hydrogène entre les résultats du calcul et ceux de l'analyse sont trop considérables, et elles le deviennent encore davantage lorsqu'on calcule le carbone d'après le poids atomique corrigé. Nous possédions antérieurement une analyse de cet acide, par M. *Dumas* (Rapport 1839, p. 651, éd. s.), qui diffère de celle-ci.

Ils ont aussi trouvé que l'acide oxalique employé en grand excès, et avec le concours de la chaleur, produit aussi de l'acide choloïdique, mais n'ont nullement fait attention aux deux acides résineux différents, l'acide fellinique et l'acide cholinique, qui se forment simultanément d'après ce que j'ai montré, et ont probablement analysé un mélange de ces deux corps.

Lorsqu'ils ont traité la bile par l'acide nitrique concentré, ce dernier a produit une réaction très vive. Une petite quantité d'une matière graisseuse est venue surnager à la surface de la liqueur, s'est prise en grains cristallins par le refroidissement de la liqueur, et s'est ensuite déposée sous forme d'aiguilles de la dissolution alcoolique. Cette matière était un acide insoluble dans l'eau et formé de 59,31 p. 100 de carbone, 7,72 p. 100 d'hydrogène, et 32,97 p. 100 d'oxygène. Le sel argentique contenait 29,84 de carbone, 3,55 d'hydrogène, 13,96 d'oxygène, et 52,65 d'oxyde argentique. On n'a pu l'obtenir qu'une seule fois.

M. *Kemp* (1) a publié plusieurs analyses du soi-disant acide bilique tiré de la bile de différents animaux. En voici quelques unes.

	DE BILE			
	de bœuf.	d'homme.	de tigre.	de léopard.
Carbone . . .	64,60	68,40	69,6	59,80
Hydrogène . .	9,40	10,13	11,8	9,49
Nitrogène. . .	3,40	3,44	6,0	4,60
Oxygène . .	22,38	18,03	12,6	26,11
100 p. de cet acide saturent	6,58	6,6	5,2	4,6 de soude.

Dans un Mémoire postérieur (2), M. *Kemp* fait observer qu'il avait déjà communiqué, en 1842, à M. *Liebig* le produit de la réaction de l'acide nitrique sur la bile (M. *Theyer* et *Schlosser* ont passé cette communication sous silence dans leur Mémoire), et qu'il l'avait trouvé composé de 64,5 de carbone, 8,7 d'hydrogène, et 26,8 d'oxygène.

(1) A letter to professor *Liebig*, on some misrepresentations contained in the second edition of his work, entitled Animal chemistry. London, 1844; et Buchner's Rep. Z. R., xxxv, p. 152.

(2) Chem. Gazette, n° 401, p. 297.

Digitized by Google

M. *Platner* (1) a décrit une matière cristallisable qu'il a extraite de la bile et qui, d'après ce qu'on en peut juger du mode de préparation et des propriétés, n'est autre chose que de l'acide cholique.

Il a fait observer que ce que j'ai avancé sur la matière verte à laquelle la cholépyrrhine de la bile donne lieu, savoir, qu'elle est identique avec la chlorophylle, ne peut pas être exact, attendu qu'elle contient du nitrogène. Nous avons vu dans ce qui précède que la chlorophylle renferme aussi du nitrogène, d'après l'analyse de M. *Mulder*.

M. *Pettenkofer* (2) a trouvé un excellent réactif pour découvrir la présence de la bile dans des analyses de chimie animale, et qui repose sur la propriété de la biline et de l'acide bilifellinique de produire avec le sucre et l'acide sulfurique une superbe couleur violette analogue à celle de l'hypermanganate potassique. Lorsqu'on a une liqueur dans laquelle on soupçonne de la bile, on l'introduit dans un tube à réaction, l'on y verse avec précaution de l'acide sulfurique concentré jusqu'à ce qu'on en ait ajouté les 2/3 du volume primitif de la liqueur, et en ayant bien soin que la température ne s'élève pas au-dessus de 60°; on ajoute ensuite 4 à 5 gouttes d'une dissolution de sucre dans 4 p. d'eau, et l'on agite le mélange, qui acquiert presque immédiatement la couleur mentionnée. Si l'eau acide contient des produits de la bile insolubles, tels que de l'acide bilifellinique libre, on l'extrait à l'aide de l'alcool; on évapore la dissolution sur un verre de montre, et après le refroidissement on mélange le résidu avec de l'acide sulfurique et un peu de la dissolution de sucre. La fécule et le sucre de raisin agissent dans ce cas comme le sucre de canne; mais le sucre de manne ne produit pas cette réaction. L'acide felliniqne et l'acide cholique ne donnent pas lieu à cette coloration.

Si, au contraire, l'on veut savoir si un liquide contient du sucre, on en verse dans un mélange, fait au préalable, de bile et d'acide sulfurique, et l'on voit apparaître la couleur. De cette manière on peut facilement découvrir la présence de sucre de raisin dans du sucre de manne. Quant à la fécule, il faut toujours la séparer préalablement à l'aide de l'alcool.

Eau de fumier. — M. *Braconnot* (3) a analysé l'eau d'un puits d'eau de fumier (beurre noir) et y a trouvé :

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 105.
(2) Ibid., LII, 90.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., XII, 212.

Digitized by Google

Carbonate ammonique.	trace
Humate ammonico-potassique.	1,15
Acide gras combiné aux mêmes bases	0,08
Carbonate potassique.	6,06
Chlorure potassique.	0,21
Paille réduite en humus par la putréfaction . .	12,40
Humine très divisée.	3,63
Carbonate calcique.	3,30
Phosphate calcique	0,45
Sable et terre indéterminée.	6,52
Sulfate et phosphate potassiques	trace.
Eau	72,20

Os. — M. *de Bibra* (1) a publié un excellent ouvrage sur les os et les cartilages des différentes classes d'animaux vertébrés, qui sera aussi utile pour la physiologie chimique que pour la zoologie. Il est évident qu'il ne peut pas être question ici d'en faire un extrait, qui, au surplus, serait superflu; car personne qui s'intéresse à ce sujet ne peut se passer de cet ouvrage, qui contient plusieurs centaines d'analyses. Je dirai seulemen d'une manière générale que M. *de Bibra* a constaté la présence de fluorure calcique dans les os, tandis qu'il n'a jamais pu y découvrir de l'arséniate calcique, même en faisant usage des méthodes les plus sensibles que nous possédons, et de plus, en déterminant directement l'acide carbonique, l'acide phosphorique, la chaux et la magnésie contenus dans les os, il a trouvé que le phosphate calcique qui s'y trouve n'est point $\dot{C}a^3 \dddot{P}$, ainsi que quelques chimistes l'ont admis en dernier lieu; mais $\dot{C}^6 \dddot{P}^3$, c'est-à-dire $2\dot{C}a^3 \dddot{P} + \dot{C}a^2 \dddot{P}$, ainsi que nous l'avions établi d'après des expériences plus anciennes.

Pour donner un exemple de ses analyses j'en retracerai ici quelques unes d'os humains.

	Fémur.	Tibia.	Fibula.	Humérus.	Ulna.	Sternum.	Vertèbres.
Phosphate calcique avec fluor. calcique . . .	57,42	57,18	57,39	58,03	57,52	42,63	44,28
Carbonate calcique . .	8,92	8,93	8,92	9,04	8,97	7,19	8,00
Phosphate magnésique .	1,70	1,70	1,63	1,59	1,72	1,11	1,44
Chlorure sodique et soude libre	0,60	0,61	0,60	0,59	0,67	0,50	0,53
Cartilage	29,54	29,58	29,49	29,66	29,14	46,57	43,44
Graisse	1,82	2,00	1,97	1,09	1,99	2,00	2,31

(1) Chemische Untersuchungen über die Knochen und Zæhne des Menschen und der Wirbelthiere, mit Rücksicht auf ihren physiologischen und pathologischen Verhältnissen, von Dr Freiherren Ernst v. Bibra. Schweinfurt, 1844.

Digitized by Google

La différence des quantités de cartilage contenues dans les os longs, le sternum et les vertèbres est très remarquable. L'*os ilei* renferme 38,26 p. 100 de cartilage.

D'après l'exemple suivant, on pourra juger de la différence de composition que présentent les os de différentes classes d'animaux :

	FAUCON.	COQ.	GRENOUILLE.	COULEUVRE.	SAUMON.	BROCHET.
	Fémur.	Fémur.	Fémur.	Vertèb.	Vertèb.	Vertèb.
Phosphate calcique avec fluorure calcique . .	61,76	59,82	59,48	59,41	56,64	42,73
Carbonate calcique . .	6,66	10,89	2,25	7,82	1,01	9,88
Phosphate magnésique .	1,00	1,13	0,99	1,00	0,90	0,93
Sels	0,82	0,97	1,78	0,73	0,83	1,00
Cartilage.	28,68	26,17	30,19	24,93	21,80	35,71
Graisse	1,08	1,02	5,31	6,11	38,82	9,75

Cet ouvrage se termine par les analyses des cartilages.

Cheveux. — M. *Wimmer* (1) a indiqué un moyen excellent de teindre des cheveux gris en brun foncé, en les humectant avec une dissolution d'acide pyrogallique, mais en ayant soin de ne pas mouiller la peau, qui se colorerait aussi en brun foncé. Il prépare l'acide pyrogallique en sublimant un extrait de noix de galle dans l'appareil de M. *Mohr* pour l'acide benzoïque.

Urine. — M. *Liebig* (2) a publié un article sur l'urine, dont l'objet principal est de prouver que j'ai commis une erreur en établissant que l'urine contient de l'acide lactique, ainsi que la liqueur qu'on obtient en traitant la chair par l'eau, et qui rougit le tournesol, et plusieurs autres fluides animaux, tant à l'état libre qu'à l'état de lactates, tandis que lui et ses élèves ont démontré qu'il n'y a point d'acide lactique dans le corps animal, ni même dans le lait frais.

M. *Liebig* entre dans beaucoup de détails sur le peu de succès qu'il a eu quand il a essayé d'extraire l'acide lactique ou de produire du lactate zincique. Ne pouvant pas réussir, il a fait putréfier de l'urine, dans la supposition que l'acide lactique ne se modifierait pas tandis que les autres matières organiques se détruiraient ; mais, même alors, il n'a pas réussi à obtenir trace d'acide lactique. Dans tout ceci, il a complétement passé sous silence l'excellent ouvrage de M. *Lehmann* sur la quantité d'acide lactique contenue dans l'urine (Rapport 1843, p. 368). En revanche, M. *Liebig* a fait des découvertes fort intéressantes ; l'une d'elles consiste à

(1) Buchner's Rep. Z. R., xxxiii, 83.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., l, 161.

Digitized by Google

avoir constaté la présence de l'acide hippurique dans l'urine humaine, et l'autre qu'il se forme dans l'urine putréfiante une quantité notable d'acide acétique, et que l'acide hippurique se décompose pour donner lieu à de l'acide benzoïque.

Il évapore de l'urine fraîche jusqu'à consistance de sirop, ajoute un peu d'acide chlorhydrique et agite le tout avec un volume égal d'éther. Ordinairement, le mélange forme beaucoup d'écume et ne se sépare pas; mais si, au bout d'une heure de repos, on ajoute 1/20 du volume d'alcool, les liquides se séparent immédiatement. La dissolution éthérée, ayant été décantée, doit être agitée avec de l'eau, qui extrait un peu d'urée. Après l'évaporation, on obtient l'acide hippurique cristallisé, mais brun, et que l'on peut décolorer au moyen de charbon animal. La forme cristalline et la composition centésimale de l'acide purifié s'accordaient avec celles de l'acide hippurique tiré de l'urine de cheval.

En soumettant à la distillation avec de l'acide sulfurique le produit de l'urine putréfiée, ramenée à un moindre volume par l'évaporation, il passait de l'acide acétique, qui, après avoir été saturé par du carbonate plombique, déposait une quantité notable d'un sel plombique, qui s'est trouvé être du benzoate plombique. L'urine putréfiée qu'on mélange avec de l'acide sulfurique en excès, et qu'on abandonne à elle-même, dépose des cristaux bruns d'acide benzoïque, qu'on peut purifier par la sublimation et qui ont été analysés, pour plus de sûreté.

Un chimiste (1), qui ne s'est pas nommé, a indiqué la méthode suivante pour extraire l'acide hippurique de l'urine de l'homme : on évapore l'urine, on traite le résidu par l'alcool, on distille la dissolution pour en séparer l'alcool, on redissout dans l'eau chaude, on fait passer un courant de chlore dans cette dissolution pour détruire l'urée, on concentre la dissolution, et l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique à la liqueur chaude, qui dépose l'acide hippurique par le refroidissement.

M. *Pettenkofer* (2) a analysé l'urine d'une jeune fille de treize ans, dans laquelle il a trouvé autant d'acide hippurique que dans l'urine de vache, et qu'il a séparé de la même manière. La jeune fille était maladive et avait des maux de nerfs; elle ne se nourrissait que de pain et de pommes. Dès qu'on lui a fait prendre une nourriture animale, l'acide hippurique a disparu de l'urine.

Bien que M. *Liebig* n'ait pas réussi à trouver dans l'urine un acide organique qui produise avec l'oxyde zincique un sel soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, comme le fait l'acide lactique, M. *Heintz* (3) a réussi à obtenir un résidu de cette nature.

(1) Pharm. centr. Blatt. 1844, p. 879.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 86.
(3) Pogg. Ann., LXII, 602.

Digitized by Google

M. *Heintz* l'a préparé en traitant l'urine évaporée par de l'alcool acidulé avec un peu d'acide sulfurique, saturant la dissolution acide par de l'oxyde plombique, filtrant, évaporant, ajoutant ensuite une dissolution d'acide oxalique pour précipiter l'oxalate d'urée; évaporant derechef à siccité, reprenant le résidu par de l'alcool, et ajoutant de l'acide oxalique effleuri pour précipiter la soude qui pourrait encore s'y trouver; filtrant, saturant par du carbonate plombique; précipitant la dissolution par de l'acétate plombique, décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré, évaporant la liqueur acide et la faisant bouillir avec de l'hydrate barytique, qui dégageait de l'ammoniaque en abondance. En mélangeant ensuite la dissolution filtrée du sel barytique avec une dissolution de sulfate zincique, et laissant une petite trace de sel barytique non décomposé, il a obtenu, pendant l'évaporation, des cristaux microscopiques du nouveau sel zincique, qui ressemblait, quant à la forme, au lactate zincique, bien que celui-ci soit terminé par deux plans; les cristaux obtenus étaient terminés par une seule face droite et étaient, en outre, beaucoup moins solubles que le lactate zincique. Après avoir purifié ce sel par des cristallisations réitérées, il l'a décomposé dans l'eau par l'hydrogène sulfuré et a obtenu un acide exempt de zinc, qui, ayant été convenablement concentré, a cristallisé en prismes rectangulaires ou en tables. Cet acide est très soluble dans l'eau et diffère par cette propriété de l'acide hippurique. Il n'est pas de l'acide lactique, puisque celui-ci n'est pas cristallisable, et il contient du nitrogène; car lorsqu'on évapore le sel potassique avec de la potasse en excès, et qu'on brûle le mélange, il dégage beaucoup d'ammoniaque.

Cet acide a une saveur franchement acide; il est plus soluble dans l'eau que dans l'alcool, et se dissout très peu dans l'éther. Avec l'ammoniaque, il produit un sel qui devient acide pendant l'évaporation, et qui cristallise dans cet état. Le sel potassique n'est pas précipité par les sels plombiques ni argentiques, ni cuivriques; et lorsqu'on verse de la potasse dans le sel cuivrique, la couleur en devient plus foncée, mais l'oxyde cuivrique ne se précipite pas: 50 livres d'urine ne lui ont fourni que 1/2 gramme de cet acide.

M. *Pettenkofer* (1) a obtenu d'une manière plus simple une combinaison zincique analogue. Il a évaporé l'urine au bain-marie, ajouté un peu de soude pour la neutraliser, extrait le résidu par l'alcool et mélangé la dissolution alcoolique avec une dissolution alcoolique concentrée de chlorure zincique. Au commencement, il s'est précipité une masse amorphe, et plus tard, par le repos absolu, de petits cristaux grenus qui ont augmenté en nombre de manière à former une croûte cristalline, que l'on

(1) Ann. der Chem. und Pharm., LII, 97.

Digitized by Google

pouvait séparer de la masse amorphe en faisant bouillir avec de l'eau. La dissolution aqueuse a déposé, par l'évaporation, des aiguilles fines qui ressemblaient au lactate zincique, et qui étaient terminées par une surface oblique, visible au microscope. L'alcool dans lequel on les a fait bouillir, et qui ne les dissolvait pas, en a extrait un reste de chlorure zincique et de matières organiques. Ce sel a ensuite été décomposé, à l'aide de la chaleur, par du carbonate barytique, qui en a séparé l'oxyde zincique, en même temps qu'une petite quantité d'une matière organique colorée.

M. *Pettenkofer* a trouvé que le sel zincique n'est pas composé d'un acide organique et d'oxyde zincique, mais de chlorure zincique combiné à une matière organique qu'il a cherché à isoler de la manière suivante : il a évaporé la combinaison barytique à siccité, repris le résidu par l'alcool dilué, précipité la baryte par de l'acide sulfurique, filtré et fait bouillir avec de l'oxyde plombique qui précipitait l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Le chlorure plombique qui restait dans la dissolution a été ensuite précipité par de l'alcool anhydre, et l'oxde plombique finalement par un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur ayant été filtrée, a déposé par l'évaporation un corps cristallin blanc, neutre, faiblement amer et salé. Il se dissolvait facilement dans l'eau et dans l'alcool, fondait sous l'influence de la chaleur, se carbonisait, répandait une odeur d'ammoniaque et brûlait, bien que difficilement, sans laisser de résidu. Le chlorure platinique ne produisait pas de précipité dans la dissolution ; mais avec le chlorure zincique, elle donnait lieu à la combinaison mentionnée plus haut.

D'après l'analyse, ce corps est composé de :

	Trouvé.	At.	Calculé.
Carbone.	39,3	8	39,2
Hydrogène. . . .	7,0	16	6,4
Nitrogène	34,0	6	34,7
Oxygène	19,7	3	19,7

Il reste maintenant à décider le rapport qui lie ensemble les combinaisons zinciques de M. *Heintz* et de M. *Pettenkofer*.

Acide urique. — M. J. *Davy* (1) a examiné la modification qu'éprouve l'urate ammonique lorsqu'on l'expose pendant quelques jours aux rayons solaires. Ce sel absorbe de l'oxygène et se convertit en oxalate ammonique. Il a employé dans cette expérience des excréments de l'aigle marin, qui renferment presque uniquement de l'urate ammonique, et avait en vue de chercher à expliquer pourquoi le guano, qui est formé d'excréments d'oiseaux, contient principalement de l'oxalate ammonique et très peu d'urate ammonique.

(1) Phil. Mag., xxv, 142.

Digitized by Google

Produits de métamorphoses de l'acide urique, alloxantine. — M. *Gregory* (1) a fait quelques expériences sur les produits de métamorphoses de l'acide urique.

1° Lorsqu'on prépare l'alloxane au moyen d'acide urique et d'acide nitrique, on obtient, après que l'alloxane a cristallisé, une eau-mère acide qui contient encore une quantité notable d'alloxane qu'on ne peut pas séparer. M. *Gregory* a trouvé qu'on peut l'utiliser pour la préparation de l'alloxantine; il suffit pour cela d'y faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, tant qu'il se produit une réaction en vertu de laquelle il se forme un précipité de soufre et d'alloxantine. Pour extraire cette dernière, on fait bouillir le précipité pendant un quart d'heure ou une demi-heure dans de l'eau acidulée avec de l'acide chorhydrique, et l'on filtre la dissolution bouillante, qui dépose l'alloxantine pendant le refroidissement et durant vingt-quatre heures. Si l'alloxantine n'a pas été enlevée complétement, on fait bouillir le résidu avec l'eau-mère, qui en fournit encore un peu par l'évaporation.

Acide dialurique. — On peut aussi employer l'eau-mère acide qui résulte de la préparation de l'alloxane (ainsi que celle de l'alloxantine) à la préparation du dialurate ammonique. Dans ce but, on la sature presque complétement (mais pas tout-à-fait) avec de l'ammoniaque, et on la mélange avec du sulfhydrate ammonique, jusqu'à ce que le précipité de soufre qui se forme au commencement se soit complétement redissous. Il se forme tellement de dialurate ammonique dans cette opération, que la liqueur se prend en bouillie, mais redevient liquide quand on chauffe. Si le tout ne se redissout pas, on rajoute du sulfhydrate ammonique. Pendant le refroidissement, le sel cristallise; on jette les cristaux sur un filtre, on les lave en premier lieu avec une dissolution faible de sulfhydrate ammonique, puis avec de l'alcool mélangé avec un peu de ce sel, et enfin avec de l'alcool pur et privé d'air, jusqu'à ce que l'alcool traverse le filtre sans être coloré; il ne reste plus qu'à exprimer les cristaux et à les sécher dans le vide. Lorsqu'on sèche le sel incolore à l'air, il devient rouge de sang; il présente de petits cristaux soyeux. M. *Gregory* l'a analysé, et a obtenu le même résultat que MM. *Wœhler* et *Liebig*.

On sait que ces chimistes, qui ont découvert ce sel, n'ont pas réussi à isoler l'acide, ce qui est cependant très facile d'après M. *Gregory*, car il suffit de chauffer la dissolution de ce sel après l'avoir mélangée avec de l'acide chlorhydrique en excès; l'acide dialurique cristallise par le refroidissement, et produit une masse cristalline qui a une grande ressemblance avec l'alloxantine.

L'acide dialurique est un acide puissant qui produit des sels peu solu-

(1) Phil. Mag., xxiv, 186.

Digitized by Google

bles avec la potasse et l'oxyde ammonique, et un sel presque insoluble avec la baryte : aussi se précipitent-ils lorsqu'on mélange les chlorures de ces radicaux avec l'acide. Lorsqu'on expose la dissolution de l'acide à l'action de l'air, elle en absorbe l'oxygène, et l'acide se convertit en alloxantine. On peut se rendre compte des progrès de cette transformation au moyen d'eau de baryte, qui produit un précipité blanc dans l'acide non altéré, et qui, à mesure que l'alloxantine se forme, devient successivement rouge pâle, rouge-pourpre et violet. Même les cristaux qui se trouvent au fond de la dissolution éprouvent à la longue cette modification. D'après l'analyse de M. *Gregory*, cet acide est composé de $\dot{H}+C^8H^6N^2O^7$, formule qui est la même que celle que MM. *Wœhler* et *Liebig* avaient calculée d'après la composition du sel ammonique.

M. *Gregory* prétend que l'alloxantine dimorphe des chimistes allemands (Rapport 1838, p. 556, éd. s.) était de l'acide dialurique pur ou mélangé avec un peu d'alloxantine.

Bithyonurate ammonique. — On peut toujours se procurer facilement du bithyonurate ammonique en mélangeant la dissolution du sel neutre avec la quantité d'acide chlorhydrique exactement nécessaire pour enlever la moitié de la base.

Nouvel acide alloxanosulfureux. — Lorsqu'on mélange une dissolution aqueuse saturée d'alloxane avec une dissolution saturée d'acide sulfureux dans l'eau, cette dernière en petit excès, et qu'on ajoute de la potasse de manière à donner à la liqueur une faible réaction alcaline, on obtient un sel potassique cristallisé, qui fournit de grand cristaux par une nouvelle cristallisation. Ce sel contient 1 at. de potasse, 1 at. d'alloxane et 2 at. d'acide sulfureux ; il l'a appelé *acide alloxanosulfureux*, mais il n'a pas encore réussi à l'isoler.

Acide alloxanique. — M. *Gregory* a trouvé que lorsqu'on expose une dissolution aqueuse d'alloxane pendant longtemps à l'air, elle perd peu à peu la propriété de donner un précipité violet avec l'eau de baryte, et donne finalement un précipité incolore. Après l'évaporation de la dissolution, on obtient des cristaux d'un acide qui possède les propriétés et le même aspect que l'acide alloxanique.

Urine bleue. — On a quelquefois rencontré de l'urine bleue dont la couleur était due à du bleu de Prusse, et d'autres fois à une autre matière qui se comportait comme le bleu d'indigo. M. *Reinsch* (1) a examiné un sédiment d'urine bleue dont la matière colorante était d'une autre nature. Elle était insoluble dans l'eau, mais elle se dissolvait dans l'alcool et dans l'éther, et communiquait, en très petite quantité, une couleur très intense à ces dissolutions. La couleur changeait par la dessiccation; la

(1) Jahrb. für Pharm., VIII, 93.

Digitized by Google

dissolution éthérée était ensuite rouge, et la dissolution alcoolique vert-jaunâtre. L'acide sulfurique dilué et l'ammoniaque ne produisaient aucun changement de couleur dans ces dissolutions; mais l'acide sulfurique concentré les rendait vertes. L'hydrate potassique et même l'eau, en quantité convenable, faisaient complétement disparaître la couleur

M. *Duménil* (1) a examiné un sédiment d'urine bleu qui paraît avoir été de la même nature que le précédent.

Passage de remèdes dans l'urine. — MM. *Laveran* et *Millon* (2) ont fait des expériences intéressantes sur le passage de quelques remèdes dans l'urine, et sur les avantages thérapeutiques qu'on en peut retirer. A cette occasion, ils ont cité quelques essais sur l'effet du sel de Seignette, de rendre l'urine alcaline. Les détails de ces expériences ne sont pas de nature à pouvoir être exposés dans ce Rapport.

Une sécrétion surabondante d'acide urique dans mon urine, pendant une maladie que j'ai faite l'hiver dernier, m'a engagé à faire usage de ce sel pour retenir l'acide urique en dissolution; mais malgré la dose de ce sel que j'ai prise, il n'a point amené ce résultat. La nature de l'urine n'en a point été altérée. Quelques jours plus tard, j'ai remplacé ce sel par de l'acétate potassique, et au bout de trente-six heures l'urine est devenue tellement alcaline que le phosphate calcique s'est précipité dans la vessie, et que l'urine en était troublée; mais cela a cessé en interrompant le remède.

MM. *Laveran* et *Millon* ont observé, en outre, que le sulfate sodique est entraîné en abondance par l'urine; que le soufre pris intérieurement n'occasionne aucune modification dans l'urine, mais que la salicine s'y retrouve en partie à l'état d'acide spiryleux, et en partie à l'état d'acide spirylique.

Lait. — M. *Figuier* (3) a fait la remarque intéressante que lorsqu'on dissout dans du lait une certaine quantité de sulfate sodique, ce dernier précipite, comme dans le sang, les globules du lait qu'on peut ensuite recueillir sur un filtre, tandis que la dissolution de caséine qui les contenait en suspension traverse le filtre à l'état de liquide limpide.

Acide butyrique du lait. — M. *Lerch* (4) a publié les recherches sur les acides du beurre, qu'il a faites sous la direction de M. *Redtenbacher*, et dont j'ai rendu compte dans le Rapport précédent, p. 389, d'après des communications par correspondance privée. Je désire simplement rappeler ici l'existence du Mémoire détaillé pour ceux qui ne se contentent

(1) Arch. der Pharm., xxxix, 48.
(2) Ann. de Chim. et de Phys., xii, 135.
(3) Ann. de Chim. et de Phys., xi, 508.
(4) Ann. der Chem. und Pharm., xlix, 212.

Digitized by Google

pas du court extrait des résultats généraux que j'ai donné l'année dernière.

INCUBATION. — MM. *Baudrimont* (1) et *Martin Saint-Ange* ont fait des recherches quantitatives sur les modifications qu'éprouvent les œufs de poule pendant l'incubation, à la suite de la perte d'eau, du dégagement d'acide carbonique et de l'absorption de l'oxygène. Il paraît que, comme pour la respiration, il y a une absorption d'oxygène plus considérable que celle qui correspond à l'acide carbonique qui se dégage, et que ces modifications augmentent à mesure que l'incubation avance. Les œufs qui ne sont pas couvés éprouvent aussi des modifications semblables, mais elles sont excessivement faibles.

MUSCLES D'ALLIGATOR; CRÉATINE. — M. *Schlossberger* (2) a examiné la chair des muscles d'un alligator, et a trouvé qu'elle se comporte généralement comme la chair, mais qu'elle forme une espèce d'intermédiaire entre celle des poissons et des mammifères. L'eau froide avec laquelle on avait extrait cette chair était devenue rouge pâle, et faiblement acide à l'égard du papier de tournesol. Après avoir évaporé cette dissolution à siccité et repris le résidu par de l'alcool chaud, on a obtenu une dissolution qui a déposé, pendant le refroidissement, de grands cristaux de la créatine de M. *Chevreul*, qui est très peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool froid. Les propriétés de ces cristaux s'accordaient, du reste, avec les données de M. *Chevreul* sur ce corps.

Comme la créatine a été cherchée en vain par plusieurs chimistes dans les liquides de la chair de bœuf, et que M. *Chevreul* l'a découverte dans les tablettes de bouillon fabriquées à Paris par une compagnie hollandaise, il reste à savoir si cette compagnie fabriquait réellement ces tablettes de bouillon uniquement au moyen de débris de chair.

HUILE DE FOIE DE RAIE. — M. *Gobley* (3) a trouvé du phosphore dans l'huile de foie de raie, mais n'en a pas trouvé dans celle des différentes espèces du genre gadus, et il attribue au phosphore les effets salutaires de cette huile sur le rachitisme. Pour découvrir le phosphore, il broie l'huile avec du salpêtre, de manière à en faire une pâte, qu'il introduit par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. La masse étant devenue blanche par la calcination, il la sursature d'acide chlorhydrique, précipite par le chlorure barytique, sépare le sulfate barytique par le filtre, et ajoute ensuite de l'ammoniaque, qui précipite le phosphate barytique, facile à reconnaître par les moyens ordinaires.

HUILE DE VERS A SOIE. — M. *Lassaigne* (4) a décrit une huile qu'on

(1) Comptes-rendus 1843, p. 17.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 341.
(3) Journ. de Pharm. et de Chim., VI, 25.
(4) Journ. de Chim. méd., X, 471.

Digitized by Google

peut extraire des vers à soie à l'aide de l'alcool, et qu'on sépare de cette dissolution en la mélangeant avec de l'eau et distillant le mélange. Elle est vert-brunâtre, plus légère que l'eau, ne se fige pas à 0°, et produit, par la saponification par la potasse, et après la décomposition du savon au moyen d'un acide, de l'acide stéarique et de l'acide oléique.

Calcul urinaire d'une tortue de mer. — M. *Lassaigne* (1) a analysé un calcul qui a été trouvé dans la vessie d'une tortue de mer. Il était composé de :

Phosphate calcique.	56,19
Carbonate calcique.	3,04
Carbonate magnésique.	1,10
Acide silicique en grains transparents	4,76
Sels solubles dans l'eau.	1,91
Matière organique insoluble. . .	13,00
Eau.	20,00

Calcul dans les reins d'esturgeon (belugstein). — M. *Wœhler* (2) a analysé une concrétion morbide (belugstein) qui se forme fréquemment près des reins dans les esturgeons de la mer Caspienne, et qui acquiert quelquefois le poids de plusieurs onces. Le calcul qui a été examiné était formé de petites particules cristallines, incolores et transparentes ; il était composé de phosphate calcique pur et neutre, avec 5 at. d'eau, $= \dot{C}a^2\dddot{P} + 5\dot{H}$, et de 0,75 p. 100 de matière organique. Il perdait facilement 4 at. d'eau sous l'influence de la chaleur; mais le 5e at. ne pouvait en être chassé que par la calcination au rouge.

Odeur du castoréum. — M. *Wœhler* (3) a attiré l'attention sur l'identité parfaite qui existe entre l'odeur de castoréum frais et l'acide carbolique de M. *Runge* (acide phénylique de M. *Laurent*). L'huile qu'on retire du castoréum par la distillation ressemble entièrement à l'acide carbolique, soit par l'odeur et l'aspect extérieur, soit par la propriété de devenir noire au contact de l'acide chromique. M. *Wœhler* fait observer, en conséquence, que l'acide carbolique pourrait être utilisé peut-être comme un remède actif.

Balénine. — Dans le Rapport précédent, p. 393, j'ai mentionné les résultats de l'analyse de la balénine par M. *Kerckhoff*, qui m'avaient été communiqués par correspondance privée. Les recherches détaillées ont été publiées actuellement (4). D'après le résultat indiqué dans le Rapport

(1) Chem. Gazette, n° 47, p. 421.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., LI, 437.
(3) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 360.
(4) Scheik. Onderzœk., II, 347.

Digitized by Google

précédent, la balénine était composée de 2 at. de protéine, de 2 at. de tissu gélatinifère et de 3 at. de soufre; mais M. *Kerckhoff*, en se fondant sur les réactions que produisent le chlore et la potasse, et qui prouvent que la bioxyprotéine est un des éléments de la balénine, a cru devoir faire un changement à la formule, c'est-à-dire transporter 2 at. d'oxygène de chaque atome de gélatine dans chaque atome de protéine, d'où il résulte maintenant la formule $2(C^{40}H^{62}N^{10}O^{14})+2(C^{13}H^{20}N^{4}O^{3})+S^{3}$. Le nombre d'atomes simples est le même; mais il admet actuellement que la balénine est formée de bioxyprotéine combinée avec un corps qui contient 2 atomes d'oxygène de moins que le tissu gélatinifère.

Matière colorante du test d'écrevisse. — M. *de Grote* (1) a trouvé que lorsqu'on pile des tests d'écrevisses, qu'on les réduit en poudre fine, qu'on les fait macérer quelque temps dans de la potasse caustique, et qu'ensuite on les fait bouillir dans la liqueur, on obtient une dissolution orange. En sursaturant la dissolution filtrée par l'acide chlorhydrique, la matière colorante se précipite en flocons rouge-grenat solubles dans l'alcool. Cette méthode d'extraire la matière colorante ne paraît pas être préférable à la méthode ordinaire, qui consiste à épuiser les tests directement au moyen de l'alcool, et qui la fournit dans les deux modifications de couleur, verte et rouge.

Mucilage météorique. — M. *Hofmann* (2) a examiné du mucilage météorique, et a été conduit à la même opinion que M. *Mulder* (Rapport 1843, p. 392), savoir, que c'est du mucilage de frai de grenouille, plus fortement gonflé que d'ordinaire par de l'eau météorique. M. *Hofmann* y a aussi trouvé un peu de soufre.

Guano. — M. *Unger* (3) a fait une analyse de guano, sous la direction de M. *Magnus*, et y a trouvé un corps, en faible quantité, qui ressemble tout-à-fait à la xanthine (oxyde xanthique de *Marcet*). Il n'en diffère que par sa solubilité dans l'acide chlorhydrique. Pour l'obtenir, on épuise le guano par l'acide chlorhydrique, on précipite la dissolution par le carbonate potassique, on traite le précipité par la potasse caustique, et on sursature ensuite la dissolution par de l'acide carbonique, qui précipite la xanthine; on peut aussi ajouter à cette dissolution une quantité convenable de sel ammoniac et évaporer l'ammoniaque libre; la xanthine se précipite pendant l'évaporation. M. *Unger* a trouvé que ce corps se combine avec plusieurs acides, et donne lieu à des composés solubles et cristallisables.

(1) L'Institut, n° 533, p. 90.
(2) Ann. der Chem. und Pharm., XLIX, 240.
(3) Pogg. Ann., LXII, 158.

Digitized by Google

Plusieurs autres analyses (1) de guano ont été publiées; elles prouvent toutes qu'il contient les mêmes substances, mais en quantités variables.

Cendres de matières animales.—Enfin M. *Enderlin* (2) a cherché à prouver, par l'analyse des cendres de diverses matières animales, que la nature alcaline des liqueurs animales est due, dans le plus grand nombre de cas, à du phosphate sodique basique, dans lequel il considère la soude liée si intimement, que la tendance électro-négative de plusieurs éléments du corps animal qui, au fond, ne sont pas doués de propriétés acides, tels que l'albumine, la caséine et d'autres, ne suffit pas pour la séparer de la combinaison avec le sel neutre. Il n'admet pas de combinaison avec la soude dans d'autres circonstances, que lorsque les cendres contiennent plus de soude qu'il n'en faut pour former le sel basique avec le phosphate sodique.

(1) Phil. Mag., xxiv, 370, 394; Chem. Gazette, n° 44, p. 372; Journ. für pr. Chem., xxxiii, 120; Edinb. Phil. Journ., xxxvii, 813.

(2) Ann. der Chem. und Pharm., xlix, 317; l, 53.

FIN.

Digitized by Google

LIBRAIRIE DE FORTIN, MASSON ET Cie,

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE,

MÊME MAISON, CHEZ L. MICHELSEN, A LEIPZIG.

PRÉCIS

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

M. CHARLES GERHARDT,

Professeur à la Faculté des sciences de Montpellier,
membre correspondant de la Société philomatique de Paris, etc.

2 vol. in-8°. Prix : 16 francs.

PROSPECTUS.

Cet ouvrage, conçu sur un plan entièrement nouveau, se compose de quatre parties principales. La première, consacrée aux questions générales, renferme une critique succincte des différentes théories qui ont été émises sur la constitution des substances organiques. L'auteur y passe en revue la théorie des radicaux composés de M. Liebig, celle des types de M. Dumas; la théorie de M. Laurent, etc.; puis, après avoir exposé ses propres idées sur les moyens de reproduction des matières organiques, il établit les principes qu'il juge applicables à la classification de ces corps, et fait voir comment on peut classer ceux-ci

Digitized by Google

en familles, genres et espèces. Cette première partie est terminée par un chapitre sur les différents modes de combinaison qui se présentent en chimie organique, ainsi que par un essai de nomenclature.

Dans la seconde partie, M. Gerhardt donne une caractéristique générale des composés organiques. Il y rassemble tout ce que la science possède de général sur la composition, le mode de formation et la décomposition des différents groupes de corps. Les acides, les alcaloïdes, les alcools, les hydrogènes carbonés, etc., y sont étudiés d'une manière générale. On y trouve un grand nombre de tableaux, à l'aide desquels cette étude est beaucoup simplifiée.

Les effets des réactifs sur les matières organiques forment le sujet de la troisième partie. L'auteur, ayant eu principalement en vue de se rendre utile aux jeunes chimistes qui se livrent à des travaux de recherches, a recueilli dans cette partie toutes nos connaissances touchant les nombreuses métamorphoses dont les matières organiques sont susceptibles. Il y examine successivement le mode d'action de la potasse, de l'acide nitrique, du chlore, de l'ammoniaque, de l'acide sulfurique, etc., suivant ses propres recherches et suivant celles des chimistes les plus connus.

Dans la quatrième partie, M. Gerhardt donne l'histoire et la classification de toutes les substances organiques connues en familles, genres et espèces, d'après son système de l'échelle. Cette classification est aussi précise que simple et aisée à suivre.

Enfin l'auteur a terminé son livre par un chapitre intitulé *Théorie des Homologues*, dans lequel le lecteur trouvera quelques généralités nouvelles, accompagnées de tableaux, qui lui faciliteront l'étude des métamorphoses organiques.

Nous recommandons particulièrement cet ouvrage aux *aspirants à la licence et au doctorat ès-sciences*, aux *élèves de l'École polytechnique* et *de l'École normale*, et en général à toutes les personnes qui désirent approfondir le vaste domaine de la chimie organique.

Voici d'ailleurs l'opinion de M. Dumas sur ce livre, telle que

Digitized by Google

cet illustre chimiste l'a formulée dans un rapport adressé récemment à l'Académie des sciences.

« L'auteur, dit-il, qui a traduit en français le *Traité de Chimie* » de M. Liebig, et qui a accompli cette tâche avec un succès » complet, fait remarquer qu'il a pu se convaincre, mieux que » personne, de l'insuffisance de la théorie des radicaux orga- » niques adoptée par M. Liebig, comme base de son ouvrage.

» Il a été conduit ainsi à composer lui-même un ouvrage de » chimie organique, en se fondant sur la théorie des types chi- » miques.

» Dans cet ouvrage, l'auteur emploie des équivalents qui lui » sont propres, et qui possèdent des propriétés remarquables. » Sans croire que les chimistes adopteront facilement cette nota- » tion nouvelle, on peut avancer, du moins, qu'elle fixera leur » attention, et que pour beaucoup de corps elle offre de grands » avantages. Le carbone est particulièrement dans ce cas.

» M. Gerhardt a cherché à classer les matières organiques par » familles naturelles, et il a fait preuve d'une très grande saga- » cité dans la discussion des analyses et des formules admises » jusqu'ici. Il en corrige beaucoup, et il le fait en général avec » finesse et bonheur; car les formules qu'il adopte sont presque » toujours bien plus simples que celles qu'elles remplacent.

» L'ouvrage de M. Gerhardt représente donc le système d'idées » auquel se rattachent les travaux exécutés en France depuis » quelques années, et il contribuera certainement pour beau- » coup à propager des idées que, de mon côté, je cherche depuis » longtemps à répandre par mon enseignement public.

» M. Gerhardt a poursuivi avec soin la comparaison des pro- » priétés physiques des corps d'un même type chimique, et il a » été conduit à faire beaucoup d'expériences pour vérifier ou dé- » couvrir les lois qui président à leurs variations.

» D'ailleurs, son ouvrage présente un tableau précis et com- » pacte de l'état de nos connaissances en chimie organique; l'au- » teur fait preuve sous ce rapport d'une érudition très étendue. »

Digitized by Google

BARRESWIL ET SOBRERO. Appendice à tous les traités d'analyse chimique, recueil des observations publiées depuis dix ans sur l'analyse qualitative et quantitative, 1 vol. in-8° avec une planche et figures dans le texte. *Paris*, 1843. 7 fr.

BERZÉLIUS. Rapport annuel sur les progrès de la chimie, présenté chaque année à l'Académie des sciences de Stockholm, traduit du suédois par PLANTAMOUR. — Les années 1840 à 1844 sont en vente. Chacune forme un volume in-8. 5 fr.

DUMAS ET BOUSSINGAULT. Essai de statique chimique des êtres organisés, leçon professée par M. DUMAS à l'École de médecine, le 21 août 1841, pour la clôture de son cours. 3e édition, augmentée de documents nouveaux. *Paris*, février 1844, in-8. 3 fr.

D. REMIGIUS FRESENIUS. Précis d'analyse chimique qualitative, ou Traité des opérations chimiques, des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus, suivi d'un procédé systématique d'analyse appliquée aux corps le plus fréquemment employés en pharmacie et dans les arts. Édition française publiée sur la troisième édition allemande par le docteur SACC fils. *Paris*, 1845, 1 vol. gr. in-18. 3 fr. 50.

LIEBIG (J.). Traité de chimie organique, édit. française, revue et considérablement augmentée par l'auteur, et publiée par CH. GERHARDT, professeur de chimie à la faculté des sciences de Montpellier, 3 vol. in-8. *Paris*, 1841-1844. 25 fr.

— La Chimie organique appliquée à la physiologie végétale et à l'agriculture. *Paris*, 1844, 2e édition considérablement augmentée, traduction faite sur la 4e édition allemande par Ch. GERHARDT et revue par M. J. LIEBIG. 1 vol. in-8. 7 fr. 50.

— La Chimie organique appliquée à la physiologie animale et à la pathologie, traduction faite sur les manuscrits de l'auteur par CH. GERHARDT, professeur à la faculté des sciences de Montpellier et revue par J. LIEBIG. *Paris*, octobre 1842, 2 vol. in-8. 7 fr. 50.

— Lettres sur la chimie, et sur ses applications à l'industrie, à la physiologie et à l'agriculture, traduites par M. G. W. BICHON. *Paris*, 1845, 1 vol. grand in-18, avec un portrait de M. LIEBIG, dessiné d'après nature. 3 fr. 50.

MATTEUCCI. Leçons sur les phénomènes physiques et chimiques des corps vivants, professées à Pise, en 1844, par M. C. MATTEUCCI. Édition française publiée sous les yeux de l'auteur, avec des additions considérables, par M. LEBLANC. *Paris*, 1845, 1 vol. grand in-18. 3 fr. 50.

MIALHE. Traité de l'art de formuler, ou Notions de pharmacologie appliquées à la médecine, par le docteur L. MIALHE, pharmacien, professeur agrégé à la Faculté de médecine, etc. *Paris*, 1845, 1 vol. grand in-18. 4 fr. 50.

PERSOZ. Traité théorique et pratique de l'impression des tissus. 3 vol. in-8, avec 300 figures et 320 échantillons d'étoffes, intercalés dans le texte, et accompagnés de 17 planches in-4° gravées en taille-douce, et la plupart coloriées. (*Paraîtra en novembre* 1845.)

Paris. — Imprimerie de Bourgogne et Martinet, rue Jacob, 30.

Digitized by Google

TABLE.

CHIMIE INORGANIQUE.

PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES EN GÉNÉRAL.

Nature de la matière 1
Corps simples 2
Dégagement de chaleur par combinaison chimique 3
Thermomètre pour de basses températures, kryomètre de M. Pleischl. 8
Phénomène de Leidenfrost 8
Tension de la vapeur d'eau 9
Equivalents électriques. 10
Pile hydro-électrique avec de l'eau pure. 11
Lumière produite par la décharge hydro-électrique . . . . . *ib.*
Dessiccation des gaz. 13
Condensation des gaz. . . . . *ib.*
Liaison entre la constitution chimique des corps, la pesanteur spécifique et le point d'ébullition 15
Solubilité de quelques corps dans de l'eau à des températures différentes 18
Poids atomiques 19
Poids atomique du soufre et du mercure 22
Poids atomique du cuivre. 24
Poids atomique de l'or 25
Poids atomique du fer. 26
Poids atomique du zinc 27
Poids atomique du chrome . . . . . *ib.*
Poids atomique du calcium. 28

MÉTALLOIDES ET LEURS COMBINAISONS MUTUELLES.

Air atmosphérique; quantité d'acide carbonique contenue dans l'air de Paris, comparée à celle de l'air des environs 29
Air dans l'eau 31

Digitized by Google

Nitrogène. Oxyde nitreux solide 32
Acide nitreux et métaux incandescents . . . . . *ib.*
Combinaison d'acide nitreux et d'acide sulfureux . . . . . *ib.*
Combinaisons de l'oxyde nitrique avec les acides. 33
Acide hyponitrique 34
Soufre. Formation de l'acide sulfurique. 36
Densité de la vapeur de l'acide sulfurique hydraté. 37
Phosphore. Phosphore contenant de l'arsenic. 38
Hydrogène phosphoré. . . . . *ib.*
Nitrure de phosphore. 40
Chlore. . . . . . *ib.*
Nouvelle combinaison de soufre avec le chlore et l'oxygène . . . 41
Eau de chlore 42
Iode. Nouvel oxyde de l'iode 43
Acide iodique, employé comme corps oxydant 49
Acide iodique hydraté. 50
Bore. Nitrure de bore . . . . . *ib.*
Carbone. Gaz élayle . . . . . *ib.*
Oxamide. 51
Surchloride carbonique et acide sulfureux 52
Chloride formylique et acide dithyonique 53
Surchlorure carbonique et acide dithyonique . . . . . *ib.*
Surchlorure carbonique et acide oxalique 54
Chlorure élaylique et acide dithyonique 55
Mellan . . . . . *ib.*
Acide mellanhydrique 57
Produits de la distillation sèche des combinaisons de xanthogène et de rhodanogène. . . . . *ib.*
Produits de la distillation de l'acide xanthanhydrique. 59
Acide mélanhydrique. 60
Produits à 150°, sulfide xanthénique, acide porranhydrique. . *ib.*
Produits à 160°, acide phaianhydrique. 61
Produits entre 170° et 180°, acide xuthanhydrique. 62
Produits entre 180° et 200°. 64
Acide leukanhydrique . . . . . *ib.*
Polière. 65
Acide alphanhydrique. 66
Acide phalanhydrique. 67
Acide phélanhydrique. . . . . *ib.*
Acide arganhydrique. . . . . *ib.*
Glaucène. 69
Oxysulfide cyanique. 71
Décomposition des rhodanures par la distillation sèche. . . . 73
Combinaisons du sulfide urénique. 74
Ozone produit par voie chimique. . . . . *ib.*

Digitized by Google

MÉTAUX.

Combinaisons des métaux avec l'hydrogène. 75
Réduction des chlorures métalliques par l'hydrogène. 76
Action du soufre sur des dissolutions métalliques. 77
Production des couleurs de Nobili sur des métaux. . . . . *ib.*
Précipitation du laiton sur d'autres métaux. . . . . *ib.*
Composition de quelques hydrates métalliques. 78
Tétrasulfure ammonique. 79
Sulfure calcique. 80
Phosphure calcique. 81
Aluminium. 82
Zirconium et zircone. 83
Norine (*norium*). 84
Autres terres nouvelles. . . . . *ib.*
Antimoine, sous le rapport de l'arsenic qu'il contient. . . . *ib.*
Chrome. Oxyde chromeux. 85
Oxyde chromique cristallisé. 86
Hyperoxyde chromique. . . . . *ib.*
Titane. Oxydes du titane. 87
Oxyde titanique, ou plutôt sesquioxyde titaneux. 89
Niobium. . . . . *ib.*
Tantale. Nouvelle méthode de réduction. 91
Urane. . . . . *ib.*
Fer. État de passivité. 93
Hydrate ferrique. . . . . *ib.*
Acide ferrique. . . . . *ib.*
Cobalt. Oxydes du cobalt. 94
Nickel. Oxyde niccolique dans la modification β. 96
Zinc. Oxyde zincique cristallisé dans un haut fourneau. . . . *ib.*
Étain. Oxydes de l'étain. 97
Plomb. Hydrate d'hyperoxyde plombique. 101
Bismuth. Hydrate bismutique et autres degrés d'oxydation. . . *ib.*
Cuivre. Combinaison avec l'hydrogène. 102
Oxyde cuivreux. 103
Oxyde cuivrico-cuivreux. . . . . *ib.*
Acide cuivrique. 104
Sulfure cuivreux. . . . . *ib.*
Mercure. Moyen de le transporter . . . . . *ib.*
Argent. Réduction facile du chlorure argentique. 105
Hyperoxyde argentique. . . . . *ib.*
Enduit d'argent pour la fabrication des miroirs. 106
Or. Oxyde aureux . . . . . *ib.*
Pourpre de Cassius. 108
Oxyde aurique. 110

Digitized by Google

Acide aurique. 112
Osmium. 113
Ruthénium. 115
Iridium. Ses oxydes. 119
Platine. Action catalytique du platine. 120
Combinaison d'oxyde platineux et d'ammoniaque. . . . . *ib.*
Nitrure de platine. . . . . *ib.*
Amalgame d'amidure d'oxyde platineux et d'ammonium. . . . 121

SELS.

Sulfites. 121
Plusieurs nouvelles classes de sels formés d'acide sulfureux et d'oxydes supérieurs du nitrogène. 124
Action de l'acide nitrique sur les combinaisons de l'iode et du chlore. 126
Stannates. 128
Plombates. . . . . *ib.*
Antimoniates. 129
Osmites. 130
Sels de la base de platine de Reiset. 131
Mellanures. 139
Sels potassiques. Rhodanure potassique 141
Trithyonate potassique. 142
Tétrathyonate potassique. . . . . *ib.*
Carbonate potassique. 143
Sel potassique double, formé d'arsenic, d'oxygène et de soufre. *ib.*
Ferrate potassique. 144
Aluminate potassique. 145
Zincate potassique. . . . . *ib.*
Sels sodiques. Bisulfate sodique. 146
Sels doubles de sulfate sodique. . . . . *ib.*
Ferrate sodique. 147
Sel ammonique. Sulfite ammoniacal. . . . . *ib.*
Sels terreux. Ferrate barytique. . . . . *ib.*
Sulfate calcique. . . . . *ib.*
Phosphate calcique. 148
Arséniate calcique et arséniate ammonique. 149
Chromate et carbonate calcique. . . . . *ib.*
Phosphate magnésique. . . . . *ib.*
Carbonate magnésico-ammonique. 150
Chromate magnésico-potassique. . . . . *ib.*
Sels zirconiques. 151
Sels métalliques. Préparer des sels manganeux exempts de fer . 152
Chlorure ferrique. . . . . *ib.*
Réduction de sels ferriques à l'état de sels ferreux. 153
Carbonate ferreux. 154

Digitized by Google

Carbonate cobaltique. 154
Phosphate zincique. 155
Carbonate zincique ammoniacal. . . . . *ib.*
Iodure plombique et sel ammoniac. . . . . *ib.*
Sulfate plombique. 156
Acétate plombique. . . . . *ib.*
Sels bismuthiques, chlorures et iodures. 157
Sulfate bismuthique. 160
Nitrate bismuthique. 161
Phosphate bismuthique.. . . . . *ib.*
Carbonate bismuthique. . . . . *ib.*
Oxalate bismuthique. . . . . *ib.*
Sels de bismuth exempts d'arsenic. . . . . *ib.*
Sels cuivriques, chlorure cuivrique et sulfure mercurique. . . *ib.*
Sulfate cuivrique. 162
Carbonate cuivrique. 163
Acétate cuivrique et chlorure mercurique. 164
Chlorure mercurique. . . . . *ib.*
Chlorure mercurique et bichromate potassique. . . . . *ib.*
Iodure mercurique. . . . . *ib.*
Cyanure argentique. 165
Carbonate argentique ammoniacal. 166
Cyanure aureux. . . . . *ib.*
Rhodanure platinico-potassique. 167
Sesquichlorure iridique 167
Chlorures iridico et osmico-potassiques traités par l'acide sulfureux. *ib.*
Sels uraniques. 169
Emétique. . . . . *ib.*
Chlorure chromeux 170
Cyanure chromeux 117
Acétate chromeux. . . . . *ib.*
Sulfate chromoso-potassique. 171
Sels doubles de chlorure chromique 172
Cyanure chromique 173
Cyanure chromico-potassique 173
Alun de chrome 174

ANALYSES CHIMIQUES.

Découvrir la présence du soufre et le déterminer quantitativement 174
Découvrir le chlorure lithique dans du chlorure sodique. . . . 175
Déterminer le bismuth quantitativement. . . . . *ib.*
L'acide sulfureux ne peut pas servir comme moyen de séparation dans des analyses chimiques. 175
Le cyanure potassique comme réactif pour séparer le nickel et le cobalt 176

Digitized by Google

Méthode de M. *Dœbereiner* pour l'analyse des minerais de platine 176
Analyses médico-légales. 177
Essai de l'arsenic de MM. *Fresenius* et V. *Babo* . . . . . *ib.*
Découvrir le phosphore dans des empoisonnements 178
Découvrir le chlorure mercurique. 179

APPAREILS.

Appareil laveur dans une atmosphère de gaz hydrogène ou de gaz acide carbonique 180
Chalumeau à gaz oxyde carbonique 181
Pince à creuset. . . . . *ib.*

CHIMIE MINÉRALOGIQUE.

Traités de minéralogie 183
Pseudomorphoses. . . . . *ib.*

MINÉRAUX NOUVEAUX.

Polycrase 184
Malacon. . . . . *ib.*
Keilhanite ou yttrotitanite 185
Ibérite 186
Caliphite. 187
Digénite et cuproplombite 188
Cuivre vanadiaté. . . . . *ib.*

MINÉRAUX CONNUS NON OXYDÉS.

Titane natif. 189
Etain natif. . . . . *ib.*
Antimoine arseniqué. . . . . *ib.*
Argent bismuthé . . . . . *ib.*
Cuban 189
Cuivre panaché. 190
Nickel sulfuré . . . . . *ib.*
Zinc sulfuré conchoïde 191
Bismuth telluré. . . . . *ib.*
Réalgar. 192

MINÉRAUX CONNUS OXYDÉS.

Quartz . . . . . *ib*
Rutile, brookite et anatase. . . . . *ib*
Diaspore . . . . . *ib*

Digitized by Google

Oxyde manganique etoxy et hypermanganique. 193
Vade. 194
Fer hydraté, turgite. 195
Wollastonite . . . . . *ib.*
Talc. . . . . *ib.*
Kérolite. 196
Serpentine . . . . . *ib.*
Pimélite. 198
Andalousite. . . . . *ib.*
Staurolite 199
Sillimanite. . . . . *ib.*
Cimolite. . . . . *ib.*
Manganèse silicaté, téphroïte. 200
Photizite. . . . . *ib.*
Zinc silicaté, willémite 201
Cuivre silicaté, dioptase. 202
Feldspaths. . . . . *ib.*
Feldspath aventuriné. . . . . *ib.*
Albite rouge de Kimito. 203
Saccharite. 204
Mélilite et humboldtilite. . . . . *ib.*
Gehlenite . . . . . *ib.*
Parantine 205
Néphrite. . . . . *ib.*
Pennine, chlorite et ripidolite . . . . . *ib.*
Leuchtenbergite 206
Mica. . . . . *ib.*
Axinite. 207
Egirine. . . . . *ib.*
Amphibole délitée 208
Baltimorite. . . . . *ib.*
Dipyre 209
Pyroxène . . . . . *ib.*
Bronzite vanadinifère. . . . . *ib.*
Hyperstène. . . . . *ib.*
Phacolite. 210
Grenats. . . . . *ib.*
Pyrophyllite 211
Beaumontite . . . . . *ib.*
Orthite . . . . . *ib.*
Eudialite . . . . . *ib.*
Sphène. 212
Greenowite 213
Fer titané . . . . . *ib.*
Peroswkite. 214
Tschewkinite 215

Digitized by Google

Eschynite 215
Tantalites 216
Wœhlérite. 218
Pyrochlore. . . . . *ib.*
Monazite. 219
Yttrotantalite . . . . . *ib.*
Antimonite mercurique 220
Pharmacolite . . . . . *ib,*
Scorodite. 221
Fer arséniaté basique, fer résineux (arseniksinter) . . . . . *ib.*
Eisensinter, fer résineux. 222
Beudantite . . . . . *ib.*
Cuivre arseniaté, olivénite. 222
Olivénite fibreuse, holzkupfererz. . . . . *ib.*
Erinite 223
Liroconite. . . . . *ib.*
Euchroïte. . . . . *ib.*
Chaux boratée. . . . . *ib.*
Magnésite 224
Dolomie. 225
Marne coniforme. . . . . *ib.*
Fer carbonaté. . . . . *ib.*
Phosphorite. 226
Apathite magnésifère. 227
Alumines phosphatées. . . . . *ib.*
Cuivre phosphaté. 229
Gypse. 230
Aulminite. . . . . *ib.*
Alun magnésique, pickéringite. 231
Brochantite et krisuvigite. 232
Chlorure et bromure argentique. . . . . *ib.*
Iodure argentique. . . . . *ib.*
Résine fossile, piauzite. . . . . *ib.*
Pierres météoriques. 233
Fer météorique de Grasse. 235
Apathite dans une pierre météorique. . . . . *ib.*
Roches. Schiste alumineux. . . . . *ib.*
Concrétion dans le schiste alumineux. 236
Thonstein. 237
Salzthon, argile salifère. . . . . *ib.*
Schiste alunifère 238
Acide phosphorique dans les roches primitives. 239

Digitized by Google

CHIMIE VÉGÉTALE.

Ouvrages de chimie végétale. 240
De l'air contenu dans les plantes et de la modification qu'il éprouve par la lumière solaire. 241
Dégagement d'oxygène sous l'influence de la lumière, par les parties vertes des plantes, sans la présence d'acide carbonique. 242
Influence des différents rayons sur les plantes. 243
Expériences sur l'absorption du nitrogène de l'air. 244
Sels ammoniques comme engrais. 247
Limon du Nil. 248

ACIDES VÉGÉTAUX.

Acide formique. 248
Acide acétique. 249
Bi-acétate potassique. 250
Acide sulf-oxy-formylique ou sulfo-acétique. 251
Acide chloroxalique ou chloracétique. 254
Acide tartrique et acide uvique, tartrates et uvates. . . . . *ib.*
Tartrate arsénioso-ammonique. 259
Uvate arsénioso-potassique, sodique et ammonique. . . . . *ib.*
Acide succinique 260
Succinates. 261
Acide malique. 268
Malate plombique. . . . . *ib.*
Acide fumarique et fumarates. . . . . *ib.*
Acide maléique et maléates. 271
Acide saccharique et saccharates. 274
Acide benzoïque, préparation. 279
Produits de décomposition de l'acide benzoïque. 280
Nitrure de benzoyle. 281
Acide spiryleux et brôme. 282
Amidure d'acide spirylique. 285
Acide quinique. 286
Acide méconique. . . . . *ib.*
Acide coménique et coménates. 288
Acide pyroméconique 289
Acide paracoménique. 291
Acide gallique.. 292
Acide pyrogallique. . . . . *ib.*
Acide tannique des noix de galles. 293
Acide valérique.. . . . . *ib.*
Valérate zincique. 294
L'indigo ne produit pas d'acide valérique par la potasse. . . . *ib.*
Acide rutinique. . . . . *ib.*

Digitized by Google

BASES VÉGÉTALES.

Colorations produites par des réactifs. 296
Strychnine, acide obtenu au moyen de cette base. 299
Morphine. . . . . *ib.*
Narcotine. 301
Cotarnine. 302
Narcogénine. 304
Quinoline. 307
Bases de l'essence de moutarde 309
Bases produites par l'harmaline. . . . . *ib.*
Leucoharmine. 310
Chrysoharmine. . . . . *ib.*
Porphyrharmine. . . . . *ib.*
Lophine. 311
Amarine. 313
Nouvelles bases tirées des produits de la naphtaline. 315
Bases végétales de l'escholzia californica. 317

MATIÈRES VÉGÉTALES INDIFFÉRENTES.

Amidon, acide sulfamidonique. 318
Arrowroot. 320
Sucre. 321
Sucre et hydrate potassique, acide métacétonique . . . . *ib.*
Suc de la canne à sucre. 323
De la quantité de sucre contenue dans les betteraves. . . . . *ib.*
Essai pour déterminer la quantité de sucre contenue dans une liqueur. 324
Sucre de manne, acide sulfomannitique. 325
Sucre de manne dans différentes plantes. 328
Le chiendent ne contient pas de sucre de manne. 329
Gomme et mucilage végétal. . . . . *ib.*
Acide métapectique. . . . . *ib.*
Pectine et ses modifications. 330
Acide pectique. 331
Acide pecteux. 333
Acide hyperpectique. 335
Gélatine végétale. 337
Albumine végétale. 338
Bois, lignine. 339
Acide sulfolignique. 340
Tiges de lin et de chanvre. 341
Ivoire végétal, fruit de phytéléphas macrocarpa. . . . . *ib.*
Bois, écales de fruits durs, etc., etc. 342
Champignons. 343

Digitized by Google

HUILES GRASSES.

Margaramide. 345
Huile de lin. . . . . ib.
Séparation du mucilage de l'huile de lin. 349
Cire . . . . . ib.
Falsification de la cire par l'acide stéarique 350

HUILES VOLATILES.

Essence de térébenthine 350
Acide térébilique 351
Acide pyrotérébilique. 353
Hydrate de térébenthine. . . . . ib.
Essence de feuilles de pin fraîches. . . . . ib.
Essence de laurier et acide nitrique. 354
Essence d'athamanta oreoselinum . . . . . ib.
Essence de sassafras. 355
Essence de camomille . . . . . ib.
Essence de girofle. 357
Essence de gaultheria procumbens. . . . . ib.
Essence de betula lenta. 358
Essence de l'herbe des Indes Orientales 359
Essence de la racine de geum urbanum. 360
Essence d'amandes amères et ses métamorphoses. . . . . ib.
Picramyle . . . . . ib.
Chlorure stilbylique, chlostilbase. 363
Nitrite stilbylique 364
Acide nitrostilbique. 365
Acide stilbylique 366
Acide stilbésylique . . . . . ib.
Sulfure ésylique 367
Cripine 369
Amarone. 371
Essence d'amandes amères avec acide cyanhydrique et cyanure mercurique 372
Essence d'ognon 373
Oxyde allylique 380
Essence de moutarde. . . . . ib.
Coumarine dans l'asperula odorata 384
Asarine. . . . . ib.
Hellénine 385
Acide sulfhellénique. 386
Stéaroptène âcre des figues. . . . . ib.
Camphre produit artificiellement. 387

Digitized by Google

RÉSINES.

Résine animé et résine dammara 387
Résine de jalap. 388
Rhodéorétine, résine alpha de jalap. . . . . ib.
Acide rhodéorétinique. 389
Résine bêta de jalap 391
Résine d'ipomæa orizabensis 392
Résine de maynas ou de calophyllum. . . . . ib.
Résines de la racine de rhubarbe 393
Résine gamma de rhubarbe, aporétine . . . . . ib.
Résine bêta de rhubarbe, phaiorétine 394
Résine alpha de rhubarbe, érythrorétine 395

MATIÈRES COLORANTES.

Acide chrysophanique 396
Purrée, jaune indien. 397
Purrenon, ou purron 401
Phlobaphène, matière colorante contenue dans différentes écorces d'arbres. 402
Chlorophylle 405
Indigo, produits de métamorphoses. . . . . ib.
Oxyde polindénique. 406
Acide rubindénique . . . . . ib.
Acide chlororubindénique, acide chlorisamique 407
Chlororubindénamide, chlorisamide. 409
Bichlorisamide. . . . . ib.
Acide rubindénique et brôme, indélibrôme. . . . . ib.
Métamorphoses de l'oxyde indénique par l'ammoniaque. . . . ib.
Isatimide 410
Isatilime. . . . . ib.
Amisatime. 411
Carmindine bibromée. . . . . ib.

MATIÈRES PROPRES A CERTAINS VÉGÉTAUX.

Athamantime 412
Oréoselone. 413
Oréoséline 415
Limonine 416
Asparagine 417
Matière cristallisable dans convallaria majalis 418
Punicine. 419
Géine (geum bitter). 419

Digitized by Google

PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Ferment. 420
Essais sur la fermentation avec d'autres corps que le ferment. . 432
Recherches sur les produits gazeux de la fermentation 433
Recherches sur les vins. 434
Combinaisons éthyliques. Iodure éthylique 435
Bromure éthylique. 437
Bisulfate éthylique . . . . . *ib.*
Sulfoxyformylate éthylique. 438
Nitrite éthylique . . . . . *ib.*
Biborate éthylique. . . . . *ib.*
Silicate éthylique 439
Acétate éthylique, et chlore 441
Chloroxalate éthylique 443
Succinate éthylique . . . . . *ib.*
Spirylate éthylique. 445
Nitro-anilate éthylique. 446
Lactate éthylique. 447
Butyrate éthylique. . . . . *ib.*
Sulfocarbonate éthylique. . . . . *ib.*
Sulfocarbonate éthylico-potassique. 449
Sulfocarbonate sulféthylique. . . . . *ib.*
Iodure élaylique 451
Iodure acétylique. 451
Combinaisons amyliques 452
Amylène 456
Sulfhydrate sulfamylique . . . . . *ib.*
Bisulfocarbonate sulfamylique 458

PRODUITS DE LA FERMENTATION ACIDE.

Acide lactique. 458
Lactide 459
Lactone . . . . . *ib.*
Lactate calcique préparé au moyen de dextrine, etc., etc. . . 460
Lactates de fer. 461
Lactate cadmique. . . . . *ib.*
Fermentation butyrique. . . . . *ib.*
Acide butyrique, action du chlore. 462
Butyramide. 464
Butyrone. . . . . *ib.*
Butyrone et acide nitrique. 465
Chlorobutyrone. 467
Butyraldéhyde ou butyral. . . . . *ib.*

Digitized by Google

PRODUITS DE LA FERMENTATION PUTRIDE.

Expériences sur la putréfaction. 468
Barégine artificielle. 469
Idrialine, idryle, oxyde idrylique. . . . . *ib.*

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE.

Influence d'une température élevée sur les matières organiques. . 471
Combinaisons méthyliques, spirylate méthylique. 472
Bromospirylate méthylique. 475
Chlorospirylate méthylique. 476
Nitroanilate méthylique. 477
Spirylate méthylique et bases alcalines fixes. 478
Succinate méthylique. 479
Naphtaline, produits de métamorphoses. . . . . *ib.*
Produits de la distillation de l'acide quinique. 480
Quinone. 482
Hydroquinone incolore. 483
Quinhydrone, hydroquinone verte. 484
Chloroquinhydrone. 486
Sulfhydroquinone. 487
Préparation du chloranile. 491
Acide chlorindopténique, comme produit accessoire de la préparation du chloranile 492
Chloranilammone 493
Anisol 495
Produits de la distillation du sangdragon. 497
Dracyle. . . . . *ib.*
Acide nitrodracylique 499
Draconyle 500

RECHERCHES ANALYTIQUES SUR DIFFÉRENTES PLANTES.

Analyses de végétaux 501
Analyses de cendres de végétaux. 502

CHIMIE ANIMALE.

Courants électriques dans les nerfs des animaux 505
Analyses du sang . . . . . *ib.*
Extraction de l'hématine. 506
Plomb dans le sang 508
Fibrine . . . . . *ib.*
Hématine exempte de fer 510

Digitized by Google

Lymphe 511
Parenchyme des poumons . . . . . *ib.*
Respiration. 512
Suc gastrique 513
Nutrition. 514
Foie. 517
Bile . . . . . *ib.*
Eau de fumier. 520
Os. 521
Cheveux. 522
Urine. . . . . *ib.*
Acide urique. 525
Produits de métamorphoses de l'acide urique, alloxantine . . . 526
Acide dialurique. . . . . *ib.*
Bithyonurate ammonique. 527
Nouvel acide alloxanosulfureux. . . . . *ib.*
Acide alloxanique. . . . . *ib.*
Urine bleue. . . . . *ib.*
Passage de remèdes dans l'urine. 528
Lait . . . . . *ib.*
Acide butyrique du lait . . . . . *ib.*
Incubation. 529
Muscles d'alligator, créatine. . . . . *ib.*
Huile de foie de raie. . . . . *ib.*
Huile de vers à soie. . . . . *ib.*
Calcul urinaire d'une tortue de mer. 530
Calcul dans les reins d'esturgeons (belugstein). . . . . *ib.*
Odeur du castoréum. . . . . *ib.*
Balénine. . . . . *ib.*
Matière colorante du test d'écrevisse. 531
Mucilage météorique. . . . . *ib.*
Guano. . . . . *ib.*
Cendres de matières animales. 532

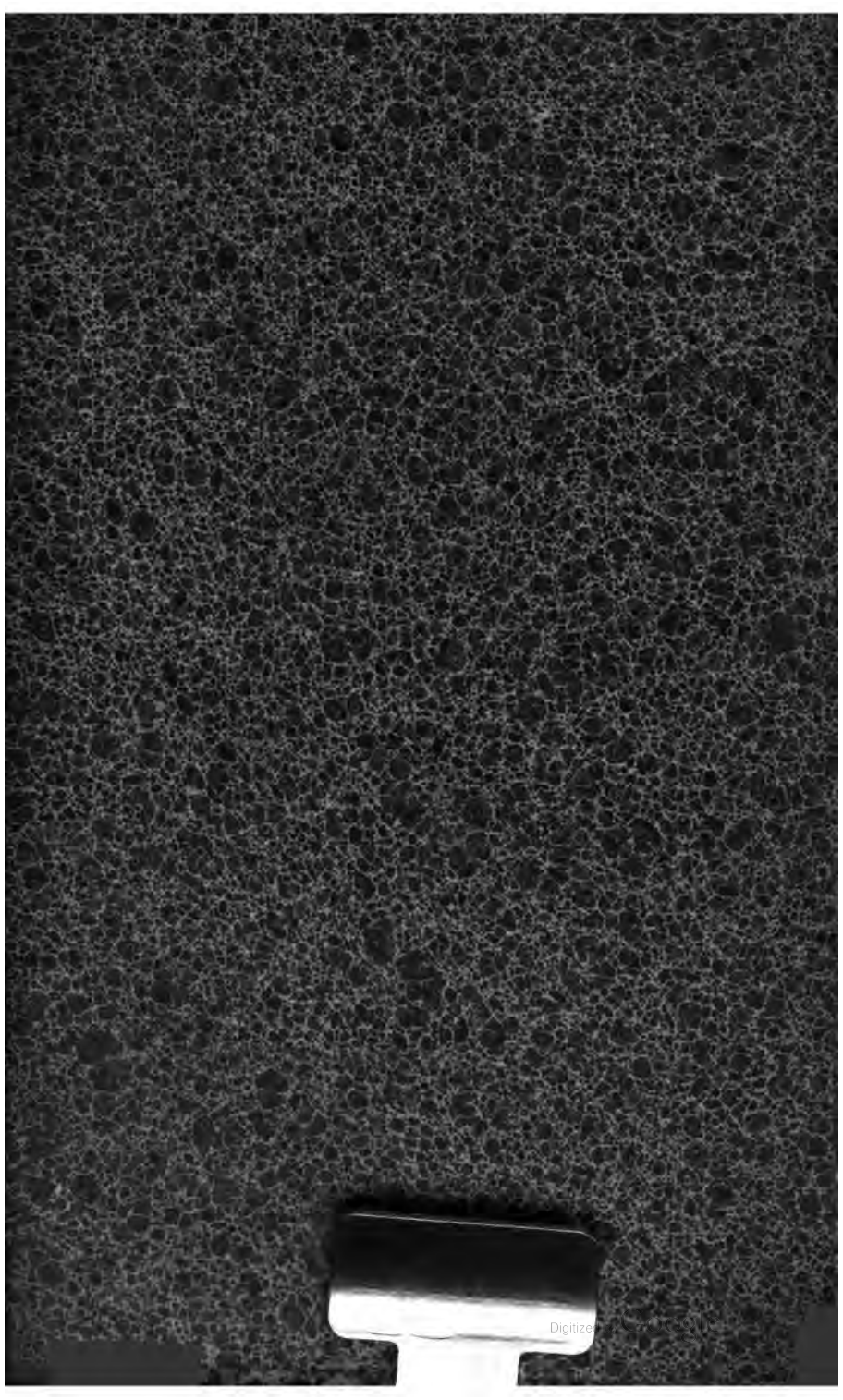
FIN DE LA TABLE.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google